

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio cinético de la clorometilación de benceno mediante trioxano y cloruro de hidrógeno con  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  como catalizador**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Vicenta Muñoz Andrés**

DIRECTOR:

**Luis Gutiérrez Jodra**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326701782

T1  
66.0  
MUN

ESTUDIO CINETICO DE LA CLOROMETILACION DE BENCENO  
MEDIANTE TRIOXANO Y CLORURO DE HIDROGENO CON  $\text{Cl}_2\text{Zn}$   
COMO CATALIZADOR

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

VICENTA MUÑOZ ANDRES

61683902x  
i38062SS0

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
BIBLIOTECA  
Nº Registro .....80099.....

Madrid, 1976

El presente trabajo de investigación ha sido realizado en los laboratorios de la Cátedra de Fisicoquímica de los Procesos Industriales, bajo la dirección del titular de la misma Profesor Dr. D. Luis Gutiérrez Jodra, a quien agradezco profundamente los consejos y enseñanzas que me ha proporcionado.

Así mismo deseo hacer constar la ayuda recibida del Dr. D. Arturo Romero Salvador, Prof. Adjunto de la Cátedra, en la realización de este estudio y del Prof. Dr. D. José Corella Tudanca, en el comienzo del proceso experimental.

Igualmente quiero expresar mi reconocimiento a los Organismos Oficiales del Ministerio de Educación y Ciencia y del Plan de Desarrollo por la ayuda económica que ha permitido la ejecución del trabajo.

## INDICE

	<u>Página</u>
1.- INTRODUCCION. ....	1
1.1.- REACCIONES DE CLOROMETILACION. ...	1
1.1.1.- Sustratos de reacción. ....	2
1.1.2.- Agentes de clorometilación. ....	3
1.1.3.- Catalizadores. ....	4
1.1.3.1.- Haluros metálicos. ....	4
1.1.3.2.- Acidos protonados. ....	5
1.1.4.- Medio de reacción. ....	5
1.1.5.- Equipos y condiciones de operación	5
1.1.6.- Productos obtenidos. ....	7
1.2.- CINETICA DE LA CLOROMETILACION. ..	8
1.2.1.- Ecuaciones cinéticas obtenidas. ..	8
1.2.2.- Mecanismos de la 'reacción. ....	9
1.3.- CLOROMETILACION DE BENCENO. ....	11
2.- EQUIPO EXPERIMENTAL. ....	15
2.1.- GENERALIDADES. ....	15
2.2.- DESCRIPCION DE LA INSTALACION. ..	20
2.2.1.- Reactor. ....	20
2.2.2.- Sistema productor de cloruro de hidrógeno. ....	22

	<u>Página</u>
3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. ....	25
3.1.- METODOS DE ANALISIS. ....	25
3.1.1.- Análisis cuantitativo del cloruro de bencilo por espectroscopía I.R.	26
3.1.2.- Análisis cuantitativo por cromato- grafía gas-líquido. ....	26
3.1.2.1.- Análisis de cloruro de bencilo en benceno. ....	26
3.1.2.2.- Análisis de cloruro de bencilo y diclorometiléter en benceno. ....	32
3.2.- REACTIVOS EMPLEADOS. ....	34
3.3.- DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO. ...	35
4.- FORMACION DE CLORURO DE BENCILO. ....	37
4.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS. ....	37
4.1.1.- Elección de la concentración de ca- talizador. ....	37
4.1.2.- Elección de la temperatura. ....	39
4.1.3.- Elección del caudal de alimenta- ción del cloruro de hidrógeno. ...	42
4.2.- ENSAYOS REALIZADOS PARA EL ESTUDIO CINETICO. ....	47
4.2.1.- Influencia de la cantidad de cata- lizador. ....	47
4.2.2.- Influencia de la concentración de trioxano. ....	49
4.2.3.- Efecto de la reacción secundaria en la principal. ....	52
4.2.4.- Influencia del agua en la reacción principal. ....	52

	<u>Página</u>
4.2.5.- Influencia de la temperatura. ....	58
4.3.- CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS FORMADOS EN LA REACCION DE TRIOXA- NO CON CLORURO DE HIDROGENO. ....	59
4.4.- ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO CONSI- DERANDO QUE LA REACCION SECUNDARIA ES MUY RAPIDA. ....	72
4.4.1.- Efecto de las condiciones de opera- ción. ....	74
4.4.2.- Efecto del descenso de actividad del catalizador. ....	75
4.4.3.- Ecuaciones de velocidad propuestas	77
4.5.- COMPROBACION DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD PROPUESTAS. ....	80
4.5.1.- Cálculo de la cantidad máxima de agua que permite la acción del ca- talizador. ....	80
4.5.2.- Función de desactivación lineal. .	82
4.5.3.- Funciones de desactivación exponen- cial e hiperbólica. ....	87
5.- FORMACION DE DICLOROMETILETER. ....	89
5.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS. IDENTIFICA- CION DE BISCLOROMETOXIMETANO. ....	89
5.2.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR. ....	95
5.3.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION INI- CIAL DE TRIOXANO. ....	99
5.4.- INFLUENCIA DE LA ADICION DE AGUA AL MEDIO DE REACCION. ....	104
5.5.- INFLUENCIA DEL DICLOROMETILETER EN LA REACCION. ....	109
5.6.- FORMACION DE CLORURO DE BENCILO A PARTIR DE DICLOROMETILETER. ....	111

	<u>Página</u>
6.- DETERMINACION DE LAS ECUACIONES CINETI- CAS. ....	113
6.1.- FORMACION DEL DICLOROMETILETER. .	113
6.2.- FORMACION DE CLORURO DE BENCILO..	121
7.- MECANISMO DE LA CLOROMETILACION. ....	127
7.1.- DETERMINACION DE LA FASE DONDE SE PRODUCEN LAS REACCIONES. ....	127
7.2.- HIPOTESIS MECANISTICA DEL PROCESO	135
7.2.1.- Formación de diclorometiléter. ..	142
7.2.2.- Formación de cloruro de bencilo..	144
8.- RESUMEN Y CONCLUSIONES. ....	147
8.1.- RESUMEN. ....	147
8.2.- CONCLUSIONES. ....	150
9.- NOMENCLATURA. ....	155
10.- BIBLIOGRAFIA. ....	159

## 1. INTRODUCCION

### 1.1.- REACCIONES DE CLOROMETILACION.

Las reacciones de clorometilación consisten en la sustitución de un hidrógeno unido a un centro de densidad electrónica alta, por un grupo  $-CH_2Cl$ .

La introducción del grupo  $-CH_2Cl$  en un núcleo aromático, caso más frecuente, interesa especialmente por mejorar algunas propiedades de determinados polímeros y por introducir una cadena lineal en un núcleo aromático. Esta cadena puede, por reacción posterior, crecer ó cambiar el grupo funcional del que es portador. Por esta razón, los derivados clorometilados suelen ser productos intermedios en la síntesis de productos orgánicos.

La clorometilación fue ya descrita por Grassi y Miselli (1) en 1898, siendo Le Blanc (2) el primer autor que estudió detalladamente este tipo de reacciones. Posteriormente se han realizado numerosos trabajos sobre clorometilación, en los que se han empleado una gran variedad de sustancias.



En estas reacciones es preciso considerar:

- 1) El sustrato de la reacción o receptor del grupo clorometilo.
- 2) El agente clorometilante.
- 3) El catalizador y
- 4) El medio de reacción.

#### 1.1.1.- Sustratos de reacción.

Se han empleado como sustratos de la clorometilación una gran variedad de compuestos aromáticos con muy diversos sustituyentes:

Derivados alquílicos del benceno (3,4), alquileteres (11-15), halometilos (16-18), ácidos (19-22), derivados clorados (23,24), nitrados (25,26), hidrocarburos heteronucleares (5-10), hidrocarburos aromáticos con dos ó más sustituyentes distintos (27-31), etc.

En todos estos compuestos se sustituye un hidrógeno del anillo por un grupo clorometilo. Sin embargo, los hidrocarburos aromáticos, que poseen hidrógenos más ácidos que los del anillo, sufren la sustitución en la cadena lateral. Así sucede con el ácido clorobenzoico (32) del que se obtiene clorometiléster y posteriormente su derivado clorometilado en el núcleo. Igualmente ocurre con la acetofenona, de la que se obtiene clorometilacetofenona, (33-36).

Existe también la posibilidad de introducir un grupo  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  en compuestos no aromáticos. Los compuestos citados en la bibliografía tienen el hidrógeno que sufre la sustitución unido a un átomo de oxígeno o nitrógeno, como ocurre en carbamatos (37)  $\text{RH-NH-COOR}$ , tioureas (38)  $\text{R-NH-CXNR'R''}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ), derivados de ácido carbámico  $\text{R-NH-COXA'}$  (39) y n-alcoholes de cadena alquílica larga  $\text{R-OH}$  (40,41).

#### 1.1.2.- Agentes de clorometilación.

Existen dos tipos de reactivos de clorometilación:

- 1) Los que poseen cloro en su propia molécula y
- 2) Los que carecen de este elemento, por lo que deben emplearse junto con cloruro de hidrógeno.

De los reactivos que poseen cloro en su molécula, los más empleados son: monoclorometiléter, que se ha usado tanto con cloruro de hidrógeno (27,69), como sin aporte de este gas (13,16,22,31,70-73) y diclorometiléter, empleado sin cloruro de hidrógeno (5,19,21,74-90). Hay también compuestos menos usados como son ésteres clorometilados de ácidos orgánicos e inorgánicos, cloroalcanos y cloroalcoholes (46).

Los reactivos sin cloro en su molécula son: formalina (disolución al 40% de formaldehído en agua conteniendo un 6% de metanol), (2,20,42-46); p-formaldehído (3,5,8,

9,15,24,30,44,46-65) y trioxano (1,2,9,12,13,66-68). Estos reactivos por acción del HCl deben dar lugar a un producto que actúe como agente clorometilante. Según Mironov (3,56) y Tepnitsyna (15), los posibles agentes de la clorometilación son los cationes hidroximetilo y clorometilo, en las reacciones en que se emplea formaldehído y HCl, aceptando el primero como más probable. Ogata (45), usando formalina en medio acético, también considera al ca tión hidroximetilo como producto intermedio de estas reacciones.

No es necesario emplear un reactivo determinado para la clorometilación de compuestos que contengan grupos electrófilos, nucleófilos etc, pero es frecuente que los alquilbencenos sean tratados con p-formaldehído.

#### 1.1.3.- Catalizadores.

En las reacciones de clorometilación se emplean como catalizadores sustancias ácidas: haluros metálicos o ácidos protonados. Los catalizadores se usan indistintamente con cualquiera de los agentes clorometilantes citados.

##### 1.1.3.1.- Haluros metálicos.

Las sales empleadas como catalizador en la clorometilación son las usadas en reacciones de Friedel y Crafts:  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  (17,27,28,47,54,58,61,67,69,70,75,77,81),

$\text{Cl}_3\text{Al}$  (5,7,76,78,81),  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  (24,25),  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  (18,64,70),  
 $\text{Cl}_5\text{Sb}$  (13,82),  $\text{ClLi}$  (15).

Las comparaciones de la actividad de estas sales (18,70), muestran que el  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  es el más eficaz.

#### 1.1.3.2.- Acidos protonados.

Los ácidos que catalizan las reacciones de clorometilación son tanto orgánicos como inorgánicos: acético (3,10,19,48), clorhídrico (11,20,53,55,84), sulfúrico (5,14,16,51,68,72), fosfórico (4,8,21,59) etc.

#### 1.1.4.- Medio de reacción.

Con frecuencia el medio donde se verifica la reacción es el propio sustrato ó el catalizador, aunque en ocasiones se han utilizado disolventes orgánicos; tetracloruro de carbono (7,13,67,69,81,82), cloroformo (6,7,30,61), cloruro de metileno (86) y benceno (9,25). Este último se emplea únicamente cuando el sustrato a clorometilar es muy activo. El hecho de usar o no, un disolvente orgánico dado, no es una condición imprescindible para que la reacción se lleve a cabo y por lo tanto, no está determinado su empleo por la naturaleza del sustrato, el reactivo o el catalizador.

#### 1.1.5.- Equipos y condiciones de operación.

Las reacciones de clorometilación se suelen lle-

var a cabo en reactores de vidrio termostatados y provistos de agitación mecánica. Se introducen simultáneamente todos los compuestos necesarios, sustrato, reactivo, disolvente y catalizador en el reactor y se mantienen en reacción durante un cierto tiempo, 3 a 8 horas. Cuando es necesario el aporte de cloruro de hidrógeno, se le introduce de modo continuo durante la mayor parte del proceso.

Una variación en el modo de operar la introduce Geigi (54), poniendo en contacto durante una hora el agente clorometilante (p-formaldehído o trioxano y cloruro de hidrógeno) con el catalizador (cloruro de litio), en el medio de la reacción (acético) y añadiendo posteriormente el sustrato (mesitileno).

El agente clorometilante se utiliza en relación equimolecular con respecto al sustrato, o bien en exceso. En cuanto al catalizador es difícil dar una regla general de las cantidades usadas respecto al sustrato ó al reactivo. La temperatura de trabajo oscila entre 40° y 80°C.

Finalizada la reacción, se lavan con agua los productos obtenidos, se separa la fase acuosa de la orgánica y de ésta se obtienen los distintos compuestos por destilación ó cristalización, siendo identificados por los puntos de ebullición y fusión ó por cromatografía, previa transformación en el hidrocarburo correspondiente por reacción con hidruro de litio y aluminio. En las reac -

ciones de clorometilación es frecuente obtener rendimientos elevados de al menos un 75%.

#### 1.1.6.- Productos obtenidos.

En las reacciones de clorometilación se ha obtenido tanto el producto monoclorometilado como el derivado. La obtención del mono o derivado depende fundamentalmente de la razón molar sustrato - agente clorometilante; cuando ésta es 1:1, se obtiene el monoderivado, al clorometilar alquilbencenos (3,4,43,53,56) y otros derivados aromáticos (73,83). Para obtener el diclorometilderivado es necesario aumentar la relación sustrato - agente clorometilante a 1:3 (11,21,64,82).

Al analizar la distribución de los isómeros en los compuestos con un único anillo, se ha encontrado que la posición para, es la más favorecida (66). En compuestos aromáticos de tipo bifenilo, el compuesto bisustituido se da con los grupos clorometilo en posición para, entre sí. Así ocurre con el difeniléter (11), difenilpropano (75), difenilmetano (85) y bifenilo (64).

A pesar de los diferentes modos de realizar las reacciones de clorometilación de compuestos aromáticos, se obtienen un número reducido de productos secundarios. Por una parte el propio grupo clorometilo, una vez introducido es capaz de atacar a otra molécula de sustrato, eliminando HCl y formando moléculas de elevado peso molecular, unién-

dose núcleos aromáticos mediante puentes de metileno. A partir de difeniléter a 30 °C se obtiene el monoclorometil derivado y a 60 °C, por reacción de este producto, se obtienen éteres (p, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> y (p,p, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-O. Por otra se obtienen productos secundarios cuando en el compuesto aromático a clorometilar existen hidrógenos más ácidos que los del anillo (32-36) y que se sustituyen, por tanto, más fácilmente.

## 1.2.- CINETICA DE LA CLOROMETILACION.

### 1.2.1.- Ecuaciones cinéticas obtenidas.

Las reacciones de clorometilación se han realizado en condiciones muy diversas. Por el contrario, los estudios cinéticos no abarcan los diferentes tipos de reactivos y catalizadores empleados, ya que, se han efectuado exclusivamente empleando como catalizador un ácido protonado, como sustratos benceno e hidrocarburos aromáticos y como reactivos formalina en medio acético (15,45,91,92) y p-formaldehído en medio acuoso (3,50,56,84,88,89).

En estas condiciones, la desaparición de formaldehído es proporcional a las concentraciones de sustrato, formaldehído y protones:

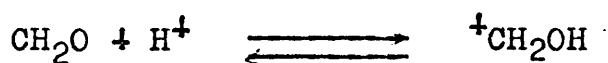
$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{OH})}{dt} = k F (\text{H}^+) (\text{ArH}) (\text{CH}_2\text{OH})$$

F es un coeficiente que se emplea cuando la reac  
ción se lleva a cabo en fase acuosa y tiene en cuenta el  
hecho de que el hidrocarburo se distribuye entre las fases  
acuosa y orgánica, siendo la concentración de la fase acu  
sa la que interviene en la ecuación cinética.

Esta ecuación cinética ha sido comprobada median  
te experimentos, en los que se ha estudiado la influencia  
de la concentración de sustrato y reactivo (3,45,91,92) y  
de catalizador (15,45,56,88,89,90).

### 1.2.2.- Mecanismos de la reacción.

El mecanismo para la clorometilación se basa en  
la catálisis por ácidos protonados. El primer paso pro-  
puesto es la formación del reactivo electrófilo por acción  
del catalizador sobre el agente clorometilante. Este  
reactivo ataca al núcleo aromático formando el derivado hi  
droximetilado, que, en el medio clorhídrico, reacciona dan  
do el clorometilderivado.



Las principales bases que sustentan este mecanis  
mo son las observaciones de Ogata (45) y Mironov (3). Se  
ha encontrado (45), que en disoluciones en ácido clorhídri



co de hidroximetilmesitileno ó clorometilmesitileno, se llega a un equilibrio entre estos compuestos, cuya relación depende de la concentración de ácido.

En la reacción de clorometilación de mesitileno (45), mediante formalina y HCl, en medio acético, empleando ácido sulfúrico como catalizador, al introducir  $\text{ClLi}$  (aumento de la concentración de ión cloruro, manteniendo constante el pH) no se obtienen cambios en la velocidad de reacción. De ello, se deduce que la reacción no debe transcurrir a través del catión clorometilo, sino por medio del hidroximetilo.

Se ha encontrado (3), que la etapa más lenta en la clorometilación de derivados alquílicos de benceno, con p-formaldehído y HCl, es el ataque del reactivo electrófilo,  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ , al anillo aromático. Tomando como medida de la velocidad de reacción el tiempo necesario para obtener el 10 % de conversión, referido al tiempo empleado por el benceno, se ha comprobado que existe linealidad entre el logaritmo de las velocidades relativas de los diferentes alquilbencenos y sus constantes electrofílicas.

En ninguno de estos trabajos se ha empleado como único catalizador un haluro metálico, aunque en ocasiones se ha estudiado su influencia en la reacción. Así Llushin (91) (en condiciones semejantes a Ogata (45)) compara la velocidad de dos clorometilaciones realizadas en condiciones idénticas, excepto en que en una de ellas se introduce

$\text{Cl}_2\text{Zn}$ , y encuentra que este compuesto aumenta la velocidad de reacción. El autor sostiene que el ión  $\text{Zn}^{++}$  en presencia de acético forma el complejo  $\text{H}_2(\text{ZnCl}_2(\text{COOCH}_3)_2)$  aumentando el pH del medio, debiéndose a ésto su influencia en la velocidad de reacción.

### 1.3.- CLOROMETILACION DE BENCENO.

En la revisión anterior se presenta la cinética de la reacción de clorometilación cuando está catalizada por ácidos protonados. No se ha encontrado ningún estudio cinético de las reacciones de clorometilación catalizadas por haluros metálicos, a pesar de que estas sales son muy usadas en la síntesis de compuestos clorometilados. Por ello, se ha creído oportuno realizar un estudio cinético empleando como catalizador  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , por ser esta sal la de mayor actividad catalítica, (18,70).

Como sustrato a clorometilar se ha elegido benceno, con objeto de evitar los posibles isómeros de posición que se obtendrían al emplear un derivado de este compuesto.

El formaldehído puede ser facilitado al medio a través de tres productos: formalina, p-formaldehído y trioxano. Se ha elegido este último por ser la única variedad soluble en benceno, tener peso molecular conocido y no aportar agua al medio de reacción. Asimismo se ha empleado cloruro de hidrógeno, con objeto de no introducir agua en la reacción.

En la Tabla 1-1 se han recogido los distintos trabajos realizados con estos reactivos por otros autores. De ella se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- a) Los rendimientos obtenidos en el producto deseado son bajos.
- b) El tiempo de reacción es muy elevado.
- c) Se forman como subproductos diclorometiléter y difenilmetano, cuyo rendimiento no se indica.

TABLA 1.- Condiciones experimentales de los estudios publicados sobre la clorometilación de benceno, a partir de trioxano con  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  como catalizador.

Referencia	Benceno mol g	Trioxano mol g	HCl	AcOH $\text{cm}^3$	$\text{Cl}_2\text{Zn}$ g	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Tiempo h	Rend. %	Subproductos
287	7.8 2	0.66 0.50	gas gas	--- 200 + AC- $\text{CH}_3\text{Cl}$	6 20	60 60	-- 4	75 0	--- DCME
66	0.5	0.18	55 $\text{cm}^3$	625	--	85	24	0	DCME + DFM
"	8	0.66	gas	---	60	60	3	42	DCME + DFM
"	8	0.66	gas	---	30	60	1	10	DCME
"	3	0.66	gas	400	40	60	4	10	DCME
"	2	0.33	gas	150	21	60	9	18	DCME + DFM
"	3	0.66	gas	200	30	60	72	65	DCME + DFM

## 2. EQUIPO EXPERIMENTAL

### 2.1.- GENERALIDADES.

Para llevar a cabo la reacción se necesita el concurso de diversos reactivos, que se presentan en tres fases, benceno - trioxano líquido, cloruro de hidrógeno gas y  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  sólido. Este último compuesto a lo largo del transcurso de la reacción se solubiliza en el agua formada.

La reacción se puede llevar a cabo tanto de modo continuo como discontinuo. Si se emplea un reactor discontinuo, la presión parcial del gas descenderá durante el transcurso de los ensayos, con lo cual no es posible aislar el efecto de esta variable en la reacción.

Una alimentación continua y una extracción continua de los diferentes reaccionantes, trae consigo varios inconvenientes:

- 1) Dificultad para mantener una proporción fija entre las cantidades de las diferentes fases, en especial del sólido.
- 2) Dificultad de lograr un contacto ideal entre los reactivos durante su permanencia en el reactor.

- 3) Necesidad de usar un reactor de gran volumen por requerirse tiempos de reacción elevados.

Para evitar estos inconvenientes se han realizado los ensayos en un reactor discontinuo para todos los reactivos, excepto para el cloruro de hidrógeno, que se introduce y por consiguiente sale, de modo continuo. Este tipo de reactor es el más empleado en las reacciones de clorometilación, como se ha señalado en el apartado 1.1.5.

Una reacción heterogénea trifásica en la que interviene un sólido puede realizarse con el sólido en lecho fijo (trickle-bed) o fluidizado (slurry), siendo este último el que proporciona mayor contacto entre las fases del sistema, en especial cuando va acompañado de agitación mecánica (93), lo que ha motivado su elección.

Para simplificar la interpretación de los datos obtenidos en los ensayos realizados en un reactor de mezcla, es conveniente que todos los puntos del reactor posean la misma composición en cada momento. Es conveniente también que el gas introducido se distribuya uniformemente.

La difusión entre las fases gaseosa y líquida y sus relaciones con las propiedades físicas de las fases, el caudal de fase gaseosa introducida, la agitación mecánica del sistema y la geometría del mismo, son relativamente bien conocidas. Los diferentes autores han llega-

do a una correlación general de estas variables, mediante la cual se relaciona, para una geometría fijada, el índice de Sherwood con los de Reynolds y Schmidt (94 - 103). Esta correlación, con las correspondientes transformaciones, es útil igualmente para la difusión entre los medios líquido-líquido y sólido-líquido.

De acuerdo con ello, se logra aumentar la difusión entre las distintas fases utilizando una agitación mecánica muy intensa. El caudal de gas introducido no afecta a las propiedades del sistema cuando el índice de Reynolds es elevado.

Las condiciones de flujo en el interior del reactor están influidas por su geometría (104), forma y posición del agitador y dimensiones relativas de éste respecto al recipiente. En el caso de utilizar un agitador vertical, es necesario el uso de paletas deflectoras, para provocar una mayor dispersión y aumento de turbulencia en el flujo del líquido dentro del reactor, así como para evitar el vórtice formado en el eje de giro, que provocaría un cortocircuito en el gas alimentado.

Las dimensiones relativas que deben tener el diámetro del agitador ( $d_A$ ), la altura del líquido sobre aquél ( $h$ ) y el diámetro del recipiente ( $d_T$ ) deben ser  $d_A/d_T$  y  $h/d_T = 0.5$  (105 - 107) para obtener una turbulencia óptima.

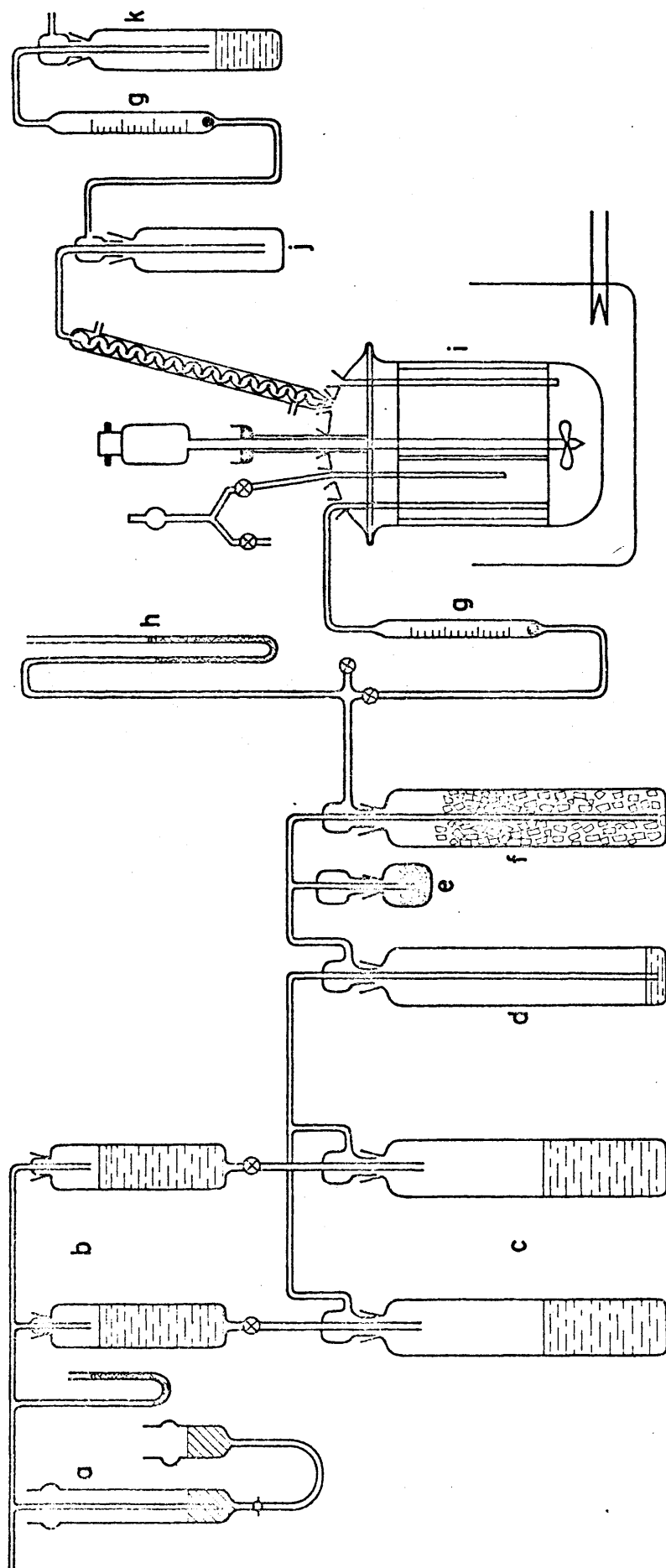


Fig. 2.1.- Esquema de la instalación.

- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| a) Borboteador de mercurio       | f) Regulador de caudal                           |
| b) Depósitos de sulfúrico        | g) Rotámetro                                     |
| c) Depósitos de clorhídrico      | h) Manómetro                                     |
| d) Desecador con sulfúrico       | i) Reactor                                       |
| e) Desecador con cloruro de zinc | j) Trampa fría                                   |
|                                  | k) Absorbente del exceso de cloruro de hidrógeno |



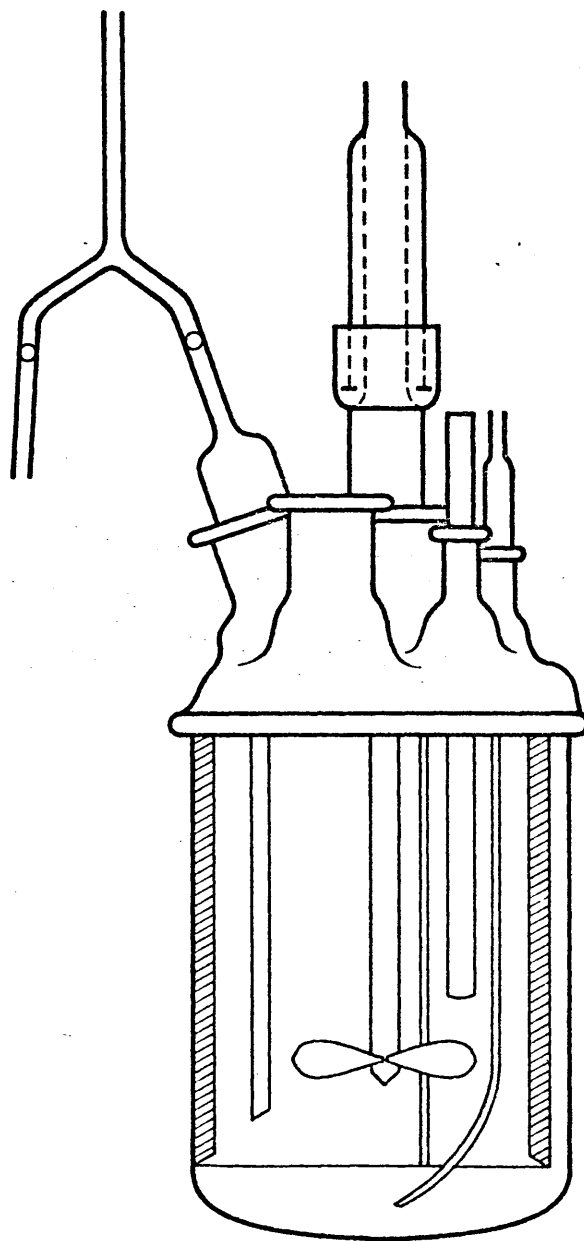


Fig. 2-2.- Reactor empleado.

## 2.2.- DESCRIPCION DE LA INSTALACION.

En la instalación se pueden distinguir dos partes: el reactor propiamente dicho y el sistema auxiliar de producción de cloruro de hidrógeno, figura (2-1).

### 2.2.1.- Reactor.

Se ha empleado como reactor un recipiente de vidrio Pirex con forma cilíndrica y fondo semiesférico de 20 cm de altura y 10 cm de diámetro, figura (2-2). La parte superior es móvil con objeto de facilitar la carga y descarga de los reactivos y en ella se han dispuesto cinco bocas esmeriladas para la unión con los diferentes accesorios. El reactor se une con su parte superior mediante un doble anillo esmerilado de 2 cm de ancho.

De acuerdo con las necesidades descritas en el apartado 2.1., se debe utilizar un reactor en el que se pueda considerar que existe una mezcla total de los productos reaccionantes. La turbulencia exigida para ello se ha conseguido mediante un agitador de hélice, dispuesto verticalmente en la parte central del reactor. La hermeticidad entre el agitador y el reactor se consigue mediante un cierre de mercurio. El diámetro del agitador es de 5 cm, cumpliendo la condición de ser  $1/2$  del diámetro del recipiente. En las paredes del reactor se han colocado tres paletas deflectoras de 0,8 cm de anchura.

En estas condiciones el líquido se puede considerar dividido por el agitador en dos zonas. En la parte inferior hay una corriente ascendente en el centro, junto al eje de giro y descendente en la pared, con lo que se consigue mayor movilidad del sólido. En la parte superior el fluido desciende por la parte central, junto al eje, ascendiendo por la pared. Con ello se consigue que el gas se introduzca desde la superficie libre del líquido hacia el interior. El agitador está colocado a una distancia del nivel del líquido igual al  $1/2$  diámetro del recipiente, siendo la altura del líquido del orden del diámetro.

El agitador esta conectado con un motor de  $1/40$  CV, provisto de un regulador de velocidad, que alcanza un intervalo de 400 a 3000 r.p.m. Este motor posee dos ejes de giro, acoplados en posición perpendicular entre sí, estando uno de ellos reducido en la proporción 11 a 1 r.p.m. Se ha usado el eje rápido en la agitación y se ha medido su velocidad, mediante el eje lento.

En el reactor se introduce el cloruro de hidrógeno mediante una varilla curva, que entra por la parte superior, llegando hasta el fondo; en la vertical del eje de giro lleva un orificio de 2 mm de diámetro para la entrada del gas.

La salida del cloruro de hidrógeno se realiza a través de un refrigerante de reflujo y un frasco lavador

vacío, enfriado ( $5^{\circ} - 10^{\circ}\text{C}$ ) con objeto de recoger los posibles productos arrastrados. El caudal de salida de cloruro de hidrógeno se determina con un rotámetro y se evita su salida al exterior con unos depósitos de sosa. El gas pasa por estos recipientes sin entrar en contacto con el líquido, para evitar succiones y taponamientos.

La toma de muestras se efectúa mediante una varilla hueca en forma de Y invertida, cuyas ramas laterales disponen de llaves; una se introduce en el reactor, llegando hasta la mitad de la altura del líquido; y la otra en un recipiente colector de muestras. El brazo central lleva un dispositivo de succión-impulsión.

El reactor se encuentra dentro de un baño termostado con variaciones en la temperatura menores de  $1^{\circ}\text{C}$ . La medida de la temperatura en el interior del reactor se efectúa con un termómetro cuyo bulbo está situado a la altura del agitador.

#### 2.2.2.- Sistema productor de cloruro de hidrógeno.

El cloruro de hidrógeno se obtiene por desprendimiento de su solución acuosa (112). Una sobrepresión constante, obtenida con un borboteador de mercurio, actúa sobre dos botellas que contienen ácido sulfúrico. Estas botellas tienen una salida, provista de una llave de cierre, que termina en un tubo capilar. Con ello se consiguen caudales continuos y regulables de ácido sulfúrico, que lle

vado a un recipiente que contiene ácido clorhídrico concentrado, produce el desprendimiento del cloruro de hidrógeno.

El gas se seca por borboteo a través de ácido sulfúrico y por paso sobre  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  mezclado con anillos Raschig en un desecador.

Con objeto de aminorar las pequeñas variaciones del caudal de gas producidas por el goteo del sulfúrico, se le hace pasar por una torre rellena de anillos Raschig. El caudal de gas introducido al reactor se mide mediante un rotámetro (Fischer & Porter) modelo 10A900. El sistema empleado permite variar el caudal de cloruro de hidrógeno, entre 75 y 6.600  $\text{cm}^3/\text{min}$  a  $18^\circ\text{C}$  y 730 mm de Hg. Con un rotámetro semejante se mide igualmente el caudal de gas de salida.

La presión a la salida del sistema se conoce mediante un manómetro diferencial de mercurio.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1.- METODOS DE ANALISIS.

En las reacciones de clorometilación citadas en bibliografía, los autores en general, se limitan a analizar los productos obtenidos por destilación y cristalización. Los puntos de ebullición y fusión son suficientes para identificar los compuestos y las cantidades de destilado y residuo dan la medida del rendimiento obtenido.

Los métodos cuantitativos unicamente se usan en el caso de reacciones en que se obtiene un gran número de compuestos, caso frecuente en las reacciones de alquilfenilos. Los autores se muestran de acuerdo en indicar la dificultad de la separación cromatográfica de derivados clorados, por lo que prefieren, mediante reacciones cuantitativas, transformar este grupo funcional para su posterior análisis por cromatografía o espectroscopía infrarroja.

Así, los compuestos clorometilados se han transformado en alcoholes, mediante potasa metanólica (56,108) y en hidrocarburos, por hidrogenólisis con hidruro de litio y aluminio (109,110).

3.1.1.- Análisis cuantitativo del cloruro de bencilo por espectroscopía infrarroja.

En el espectro I.R. de cloruro de bencilo en benceno, figura (3 - 1), se han elegido las bandas a  $1275\text{ cm}^{-1}$  y  $810\text{ cm}^{-1}$  para realizar los análisis cuantitativos de este compuesto; estas bandas son las de mayor intensidad del espectro que no están interferidas por bandas de benceno.

Se ha usado un espectrofotómetro de doble haz Perkin - Elmer DU - 257, empleando células de cloruro sódico, con separador de plomo de 0.1 mm de espesor. Para mayor exactitud del método se ha empleado célula de compensación, idéntica a la usada con la solución problema; esta célula contiene benceno con un 5% de sulfuro de carbono.

La gráfica de calibrado se da en la figura (3 - 2). El método es válido para concentraciones de cloruro de bencilo comprendidas entre 10 - 100 g/l ( $1275\text{ cm}^{-1}$ ) y 40 - 120 g/l ( $810\text{ cm}^{-1}$ ), pero posee una sensibilidad muy débil, lo que acarrea un error del 10% en la medida.

3.1.2.- Análisis cuantitativo por cromatografía gas-líquido.

3.1.2.1.- Análisis de cloruro de bencilo en benceno.

Estos análisis se han realizado mediante un cromatógrafo de doble columna Perkin.- Elmer F.7. Se han usado detectores de ionización de llama, cuya respuesta se re

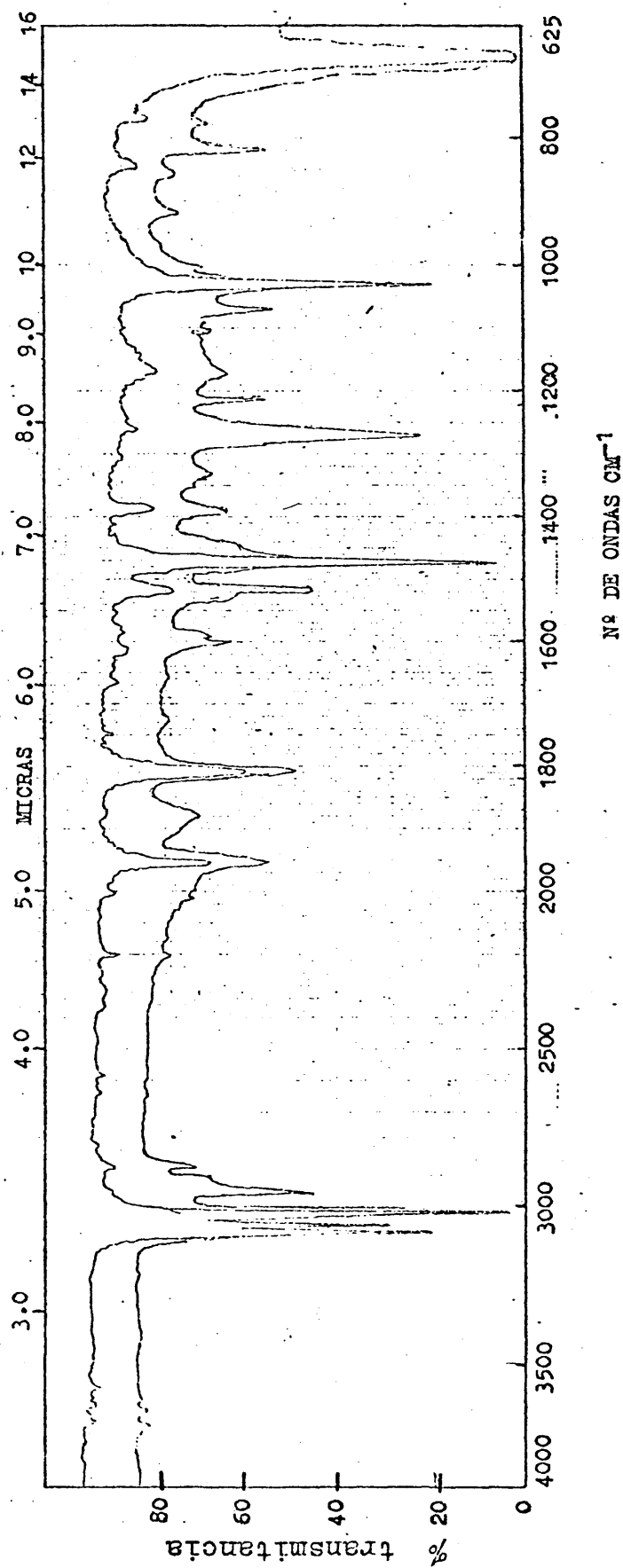


Figura 3-1.- Espectros infrarrojos de cloruro de bencilo disuelto en benceno y de benceno.



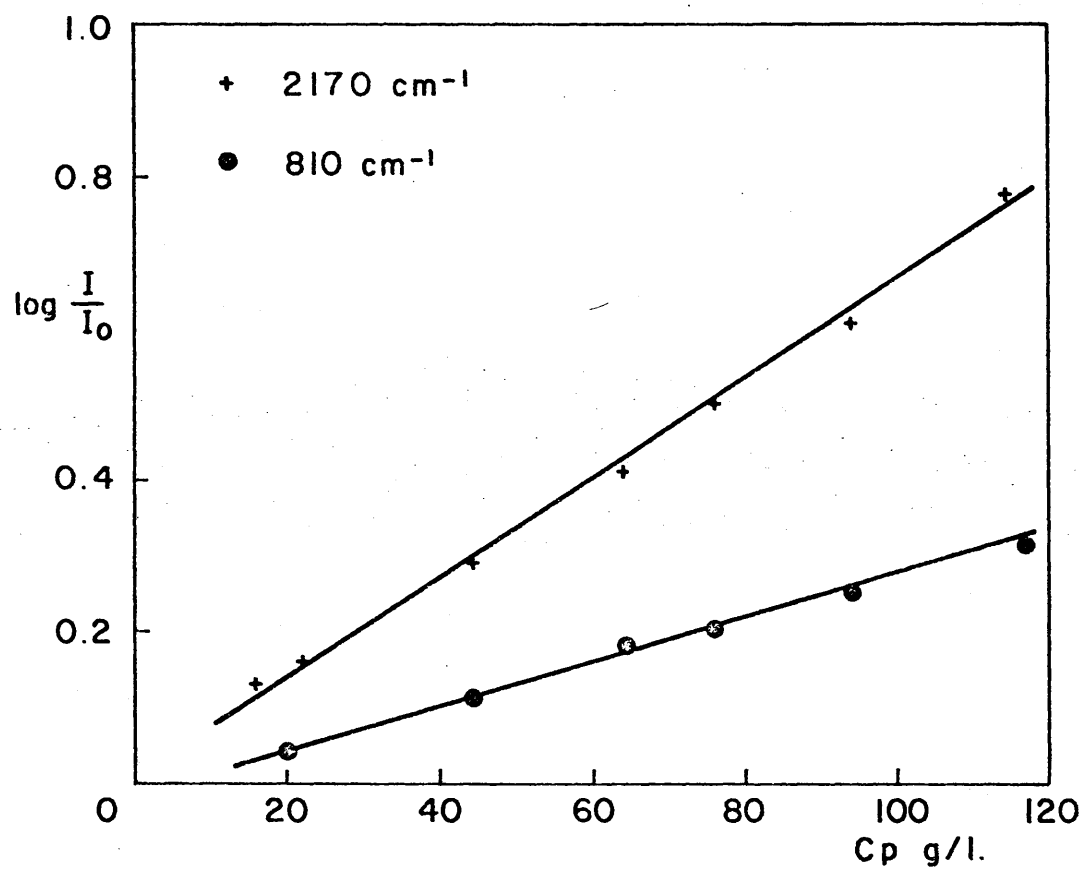


Fig. 3-2.- Absorbancias de disoluciones de cloruro de bencilo en benceno.

coge en un integrador electrónico Perkin-Elmer D.26., el resultado se envía a un impresor Kienzle D.12 y a un registro gráfico (x,t) Perkin-Elmer 159.

En primer lugar se utilizó una columna para separación de muestras conteniendo exclusivamente benceno y cloruro de bencilo, pues se esperaba que esta fuera la composición de las mismas. El trioxano junto con  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  y  $\text{HCl}$  se elimina de las muestras de reacción por lavados sucesivos con una solución al 5% de carbonato sódico y agua destilada.

Las características de la columna y las condiciones de uso son:

Material del tubo: .....	Acero inoxidable
Diámetro interno: .....	1/8 de pulgada
Longitud: .....	2 m.
Fase estacionaria: .....	Polifeniléter OS-124 (15%)
Soporte sólido: .....	Celite 545
Caudal de gas portador: .....	40 $\text{cm}^3/\text{min}$
Caudal de $\text{H}_2$ en los detectores: ...	30 $\text{cm}^3/\text{min}$
Caudal de aire en los detectores: .	60 $\text{cm}^3/\text{min}$
Temperatura de trabajo: .....	80 °C y 150 °C
Tiempo de cambio de la temperatura:	minuto 13
Temperatura del bloque de inyec- ción: .....	200 °C
Temperatura de los detectores: ....	180 °C
Cantidad de muestra inyectada: ....	0.1 $10^{-6}$ l.
Patrón interno: .....	Tolueno

Los tiempos de retención del benceno cloruro de bencilo y tolueno son 5, 35 y 11 minutos respectivamente, con tiempo de retención 11 minutos aparece el patrón interno empleado, tolueno.

La cantidad de muestra a analizar y los caudales de hidrógeno y aire en los detectores se eligieron por optimación de la respuesta dada por el cloruro de bencilo en los análisis de muestra patrón. El benceno se encuentra en proporción excesiva para ser analizado cuantitativamente en estas condiciones.

En los análisis de muestras de reacción figura (3-3) aparece un pico muy debil a 9 minutos, que sufre muy poca variación en su magnitud al aumentar el tiempo de toma de muestras. Cuando se dispuso de diclorometiléter comercial se le pudo asignar dicha señal. Este producto queda retenido en la columna y por ello se ha obtenido una señal muy debil en las muestras. Para evitar este problema se satura la columna al comienzo de los análisis, inyectando repetidamente una muestra patrón, hasta obtener la señal de diclorometiléter reproducida.

Debido a la composición del diclorometiléter, conteniendo dos átomos de cloro y uno de oxígeno, la respuesta de este producto es 10 veces menor que la del hidrocarburo patrón.

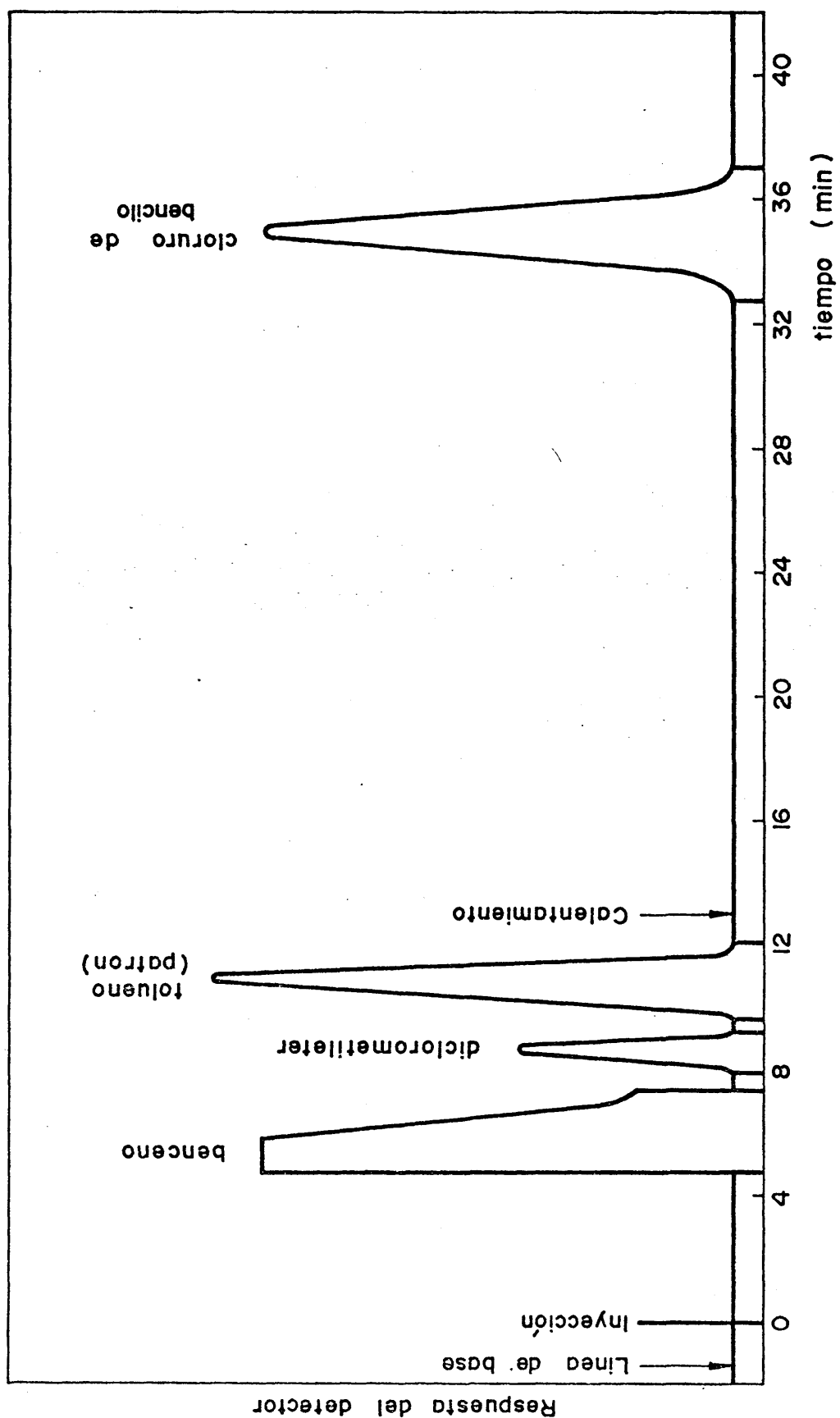


Fig. 3-3.- Cromatograma realizado con la columna de polifeniléter.

### 3.1.2.2.- Análisis de cloruro de bencilo y diclorometil-éter en benceno.

Para analizar junto con el cloruro de bencilo los dos productos secundarios diclorometiléter y bisclorometoxi metano se ha empleado una columna cuyas características y condiciones de uso son:

Material del tubo: .....	Acero inoxidable
Diámetro interno: .....	1/8 pulgada
Longitud: .....	2 m.
Fase estacionaria: .....	Aceite de fenil-silicona D.C. 550 al 15%
Soporte sólido: .....	Celite 545
Caudal de gas portador N <sub>2</sub> : .....	40 cm <sup>3</sup> /min
Caudal de H <sub>2</sub> en los detectores: ....	30 cm <sup>3</sup> /min
Caudal de aire en los detectores: ..	60 cm <sup>3</sup> /min
Temperatura de operación: .....	70 ° y 150 °C
Tiempo de cambio de la temperatura:.	minuto 8
Temperatura del bloque de inyección: .....	200 °C
Temperatura de los detectores: .....	180 °C
Cantidad de muestra inyectada: .....	0.1.10 <sup>-6</sup> l.
Patrón: .....	Etilbenceno

Los tiempos de retención del benceno, diclorometiléter, etilbenceno, clorometoximetano y cloruro de bencilo son de 5,7,14,18,20 minutos respectivamente, figura (3-4). Los factores de calibrado del diclorometiléter y cloruro de bencilo son 10 y 1.5.

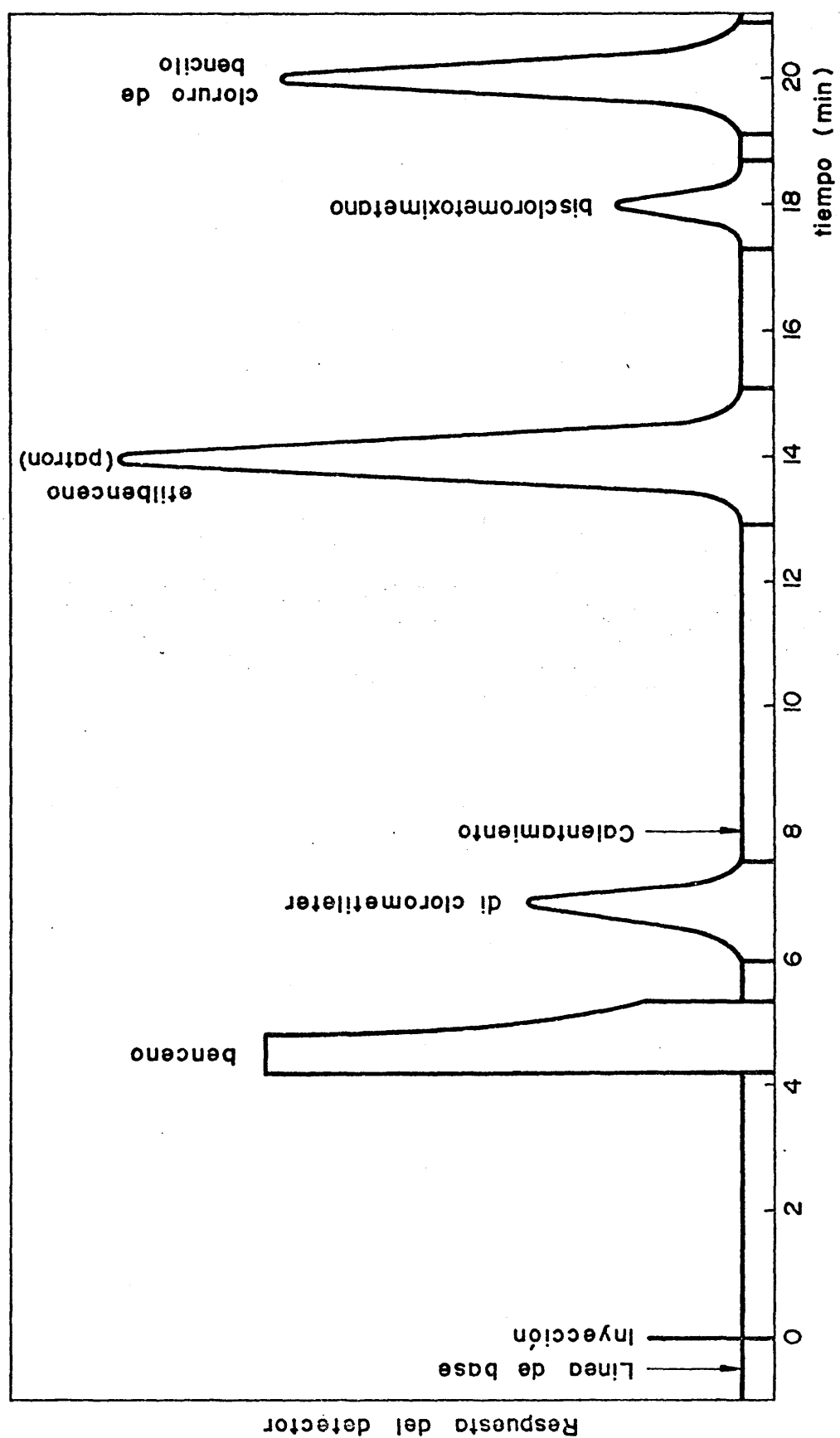


Fig. 3-4.- Cromatograma realizado con la columna de fenilsilicona.

El bisclorometoximetano no se ha obtenido con la pureza necesaria para hallar su factor, por descomponerse espontaneamente, especialmente al ser calentado. Por ello y por tener una estructura semejante se le ha aplicado el mismo factor que al diclorometiléter.

Los resultados de la cromatografía se obtienen como tanto por uno en peso de compuesto por gramo de muestra. Si se desea conocer la concentración en gramos por litro es necesario averiguar la densidad de la muestra analizada. Para ello, se ha medido la densidad de disoluciones de cloruro de bencilo en benceno. Esta varía entre 0.90 a 0.92 g/l cuando la concentración del producto está comprendida entre 30 y 200 g/l. Estos valores se han comprobado con los de densidad de líquidos de reacción desprovistos de HCl y  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , cuya composición era conocida por cromatografía obteniéndose resultados concordantes.

### 3.2.- REACTIVOS EMPLEADOS.

Acido clorhídrico (Probus 99 % pureza)

Acido sulfúrico (Probus 99 % pureza)

Sym trioxano (Fluka 99,5 % pureza)

Benceno bidestilado (99 % pureza)

Cloruro de zinc (Probus 99.5 %). Como este compuesto debe ser usado con tamaño de partícula pequeño se le ha sometido a trituración mecánica en un ambiente seco

y bajo corriente de nitrógeno, hasta lograr una homogeneidad del grano. Debido a su deliquesencia y a su poder corrosivo no ha sido posible tamizarlo.

### 3.3.- DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO.

Se comienza cargando al reactor con la mezcla de benceno y trioxano. El volumen de reactivos empleado fue siempre de  $500\text{ cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ), con objeto de tener una altura de líquido en el reactor del orden del diámetro de éste y para que el agitador se sitúe a un nivel por debajo del líquido igual a la mitad del tanque, cumpliendo así las condiciones dadas en el apartado 2.1. Se ha deseado que la concentración en todos los ensayos del benceno fuera muy superior a la de los demás reactivos ( $\text{HCl}$ , trioxano) y de este modo se pudiera suponer, sin gran error, que su valor se mantiene constante a lo largo de cada ensayo.

Los reactivos se mantienen en agitación (2000 r. p.m.) hasta que alcanzan la temperatura del baño termostado.

La solubilidad del cloruro de hidrógeno es muy elevada ya que forma complejos con los hidrocarburos aromáticos, (111) por ello antes de comenzar la reacción se saturan los reactivos en este gas, introduciendo una corriente de cloruro de hidrógeno de  $0.3\text{ moles/min}$ , durante 3 minutos.



La cantidad mínima de HCl absorbido que se puede detectar es de 0.003 moles/min. Durante la saturación se ha comprobado, mediante cromatografía y espectroscopía I.R. que no ocurre ninguna transformación en los reactivos, por lo que la reacción comienza cuando se introduce el catalizador. En los primeros minutos de reacción se pasa un caudal de 0.3 moles/min de cloruro de hidrógeno, siendo necesario un caudal tan alto por ser la absorción del gas muy elevada. A partir de los 12 a 16 minutos, los caudales marcados por los rotámetros de entrada y salida se igualan y entonces se baja el caudal de alimentación a 0.05 moles/min, con objeto de que el gas no arrastre productos de reacción. En la trampa fría no se recogen cantidades apreciables de líquido al finalizar el ensayo.

La absorción del cloruro de hidrógeno en el medio de reacción es muy exotérmica. Por ello en el periodo de tiempo en que se produce una gran absorción de este gas es preciso rebajar la temperatura del baño termostático unos 4 °C por debajo de la temperatura de trabajo.

Las muestras, de unos 4 cm<sup>3</sup>, se extraen en intervalos de 20 a 60 minutos. Por lo que el volumen final de los reactivos, resulta reducido en una cantidad inferior al 5%. Al finalizar el experimento se mide el volumen obtenido de fase acuosa y se comprueba el volumen de la fase bencénica, que suele ser de unos 480 cm<sup>3</sup>.

#### 4. FORMACION DEL CLORURO DE BENCILO.

##### 4.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS.

##### 4.1.1.- Elección de la concentración de catalizador.

Como primer paso en el estudio de la reacción de clorometilación del benceno, se han realizado ensayos previos, encaminados a conocer la cantidad de catalizador necesaria para obtener altas velocidades de reacción.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Temperatura: ..... 40 °C  
Concentración inicial de trioxano: . 0.33 mol/l  
Caudal de HCl alimentado: ..... 0.02 mol/min  
Intervalo de concentración de catalizador: ..... 14 - 40 g/l

El volumen de la mezcla reaccionante y la velocidad del agitador se habían fijado en el apartado 2.1.

El caudal de cloruro de hidrógeno debe ser suficientemente alto para dar un aporte de reactivo adecuado a la reacción; se ha tomado una relación entre moles de trioxano iniciales y moles de cloruro de hidrógeno in

TABLA 4 - 1 .- Influencia de la cantidad de catalizador en la producción de cloruro de bencilo.

$\text{Cl}_2\text{Zn}$ (g/l)	Tiempo (min)	Cloruro de bencilo mol/l
14	25	----
	40	----
	60	----
	75	----
	90	----
	105	0.15
	150	0.23
24	40	0.10
	60	0.20
	75	0.30
	90	0.38
	120	0.48
32	30	0.10
	45	0.30
	60	0.54
	80	0.62
	100	0.68
	120	0.72
40	25	0.15
	40	0.48
	60	0.66
	75	0.76
	90	0.78
	110	0.80

roducidos por minuto, igual a 16:1.

La temperatura escogida ( $40^{\circ}\text{C}$ ), es intermedia entre el punto de ebullición del benceno y la temperatura ambiente.

De los resultados obtenidos, tabla 4 - 1, se deduce, como es de esperar en una reacción catalítica, que un aumento en la cantidad de catalizador provoca un aumento en la conversión, para un mismo tiempo de duración de los ensayos. El rendimiento más alto alcanzado en cloruro de bencilo ha sido del 80%, para la concentración máxima de catalizador.

#### 4.1.2.- Elección de la temperatura.

Para seleccionar las temperaturas que proporcionen una velocidad de reacción alta se han realizado cuatro ensayos, en condiciones idénticas, cubriendo un intervalo comprendido entre  $30^{\circ}$  y  $55^{\circ}\text{C}$ .

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Concentración inicial de trioxano: ....	0.33 mol/l
Concentración de catalizador: .....	32 g/l
Caudal de HCl alimentado: .....	0.02 mol/min

En el límite superior escogido la presión de vapor del benceno es de 300 mm de Hg. A la temperatura del refrigerante ( $15^{\circ}\text{C}$ ) la presión de vapor es de 60 mm de Hg.

La relación molar de equilibrio  $\text{HCl}$  / benceno en el gas de salida es de 11 / 1; lo que puede suponer la pérdida de unos  $50 \text{ cm}^3$  de benceno, cuando del reactor salen  $0.02 \text{ mol} / \text{min}$  y el tiempo de operación es de 300 minutos. En la práctica en la trampa fría,  $5^\circ\text{C}$ , se recoge una cantidad de benceno inferior a  $1 \text{ cm}^3$ , lo que indica que por no llegarse al equilibrio en la fase gaseosa, las pérdidas de benceno no son importantes y se puede considerar el gas de salida compuesto exclusivamente por cloruro de hidrógeno.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4 - 2. Las conversiones obtenidas a tiempos de reacción iguales son semejantes para las diversas temperaturas, excepto a  $30^\circ\text{C}$  que son menores. Este hecho parece indicar que las etapas de difusión de reactivos entre las diferentes fases pueden tener una velocidad inferior a la de reacción y ser las que determinen la velocidad global del proceso, enmascarando la acción de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

El aporte de cloruro de hidrógeno es superior al gastado en la reacción. Durante la formación de 0.16 moles de cloruro de bencilo se han introducido 0.8 moles de  $\text{HCl}$ .

Los ensayos hasta aquí descritos se han comenzado partiendo de reactivos no saturados en cloruro de hidrógeno. La alimentación del gas se gasta tanto para la reacción como para saturar el medio reaccionante, por lo que se

TABLA 4 - 2 .- Influencia de la temperatura en la producción de cloruro de bencilo.

Temp. °C	tiempo min	Cloruro de bencilo mol/l.	
		Reactivos saturados	no saturados
30º	20	0.21	----
	40	0.38	0.10
	60	0.50	0.33
	80	0.61	0.48
	100	0.69	0.63
40º	30	0.29	0.10
	45	0.40	0.30
	60	0.52	0.50
	80	0.62	0.62
	100	0.66	0.68
	120	0.72	0.72
50º	30	0.31	0.11
	40	0.39	0.27
	60	0.55	0.50
	80	0.65	0.66
	120	0.71	0.71
55º	20	0.28	0.08
	40	0.38	0.34
	60	0.56	0.55
	80	0.66	0.68
	100	0.70	0.71

presume que la concentración de HCl al comienzo del experimento es diferente a la existente en el transcurso del mismo.

Para conocer en qué grado afecta al proceso la concentración de cloruro de hidrógeno existente al comienzo de la reacción se han repetido los ensayos realizados a distintas temperaturas, comenzándolos con los reactivos saturados en cloruro de hidrógeno.

Como puede observarse, tabla 4 - 2, las conversiones obtenidas a tiempos superiores a 60 minutos, coinciden con las de conversiones de los ensayos anteriores. No sucede así a tiempos cortos de reacción, obteniéndose mayor conversión cuando se parte de reactivos saturados.

La conversión para un tiempo fijado continúa siendo común a todos los ensayos de la serie, realizados a temperaturas superiores a los 30 °C.

#### 4.1.3.- Elección del caudal de alimentación del cloruro de hidrógeno.

Para averiguar el papel que el cloruro de hidrógeno tiene en la velocidad global de obtención del cloruro de bencilo se han realizado ensayos en las condiciones fijadas por experimentos anteriores, variando el caudal de cloruro de hidrógeno alimentado entre 0.01 y 0.2 mol/min.

Estas condiciones fueron:

Temperatura: ..... 40 °C

Concentración de trioxano inicial: . 0.33 mol/l

Concentración de catalizador: ..... 32 g/l

La cantidad de cloruro de hidrógeno absorbido puede ser calculada a partir de la diferencia en el caudal de HCl, medido a la entrada y a la salida del reactor mediante dos rotámetros, cuya sensibilidad es de 0.003 mol/min.

Cuando el caudal de cloruro de hidrógeno era inferior a 0'05 mol/l a pesar de partir de reactivos saturados, se absorbía por completo durante un periodo de tiempo más o menos prolongado, a partir del cual los rotámetros se igualaban permaneciendo así hasta el final del ensayo. Es decir, durante todos los experimentos hasta aquí realizados, la alimentación en cloruro de hidrógeno fue deficiente.

Para caudales superiores a 0'2 mol/l el rotámetro de salida marcaba un caudal superior a la mitad del de entrada, en los primeros minutos de reacción, igualando las señales ambos rotámetros a partir del minuto 10. Ante la dificultad de sostener la producción de cloruro de hidrógeno en este caudal durante todo el ensayo y la posibilidad de que un caudal de salida tan elevado arrastre una cantidad importante de reactivos, se disminuyó la alimentación del gas a 0.05 mol/min, manteniéndola así hasta dar por finali-



zado el ensayo, comprobándose que este descenso no influye en la velocidad de reacción.

La temperatura de los reaccionantes aumentó al comienzo de la reacción en unos  $5^{\circ}\text{C}$ , cuando el caudal de cloruro de hidrógeno empleado era alto, recuperando su valor normal unos 20 minutos después. Es posible que este aumento sea debido al calor de disolución del cloruro de hidrógeno en el medio. Para evitarlo, se rebaja la temperatura del termostato durante la absorción del gas.

La cantidad de cloruro de bencilo formado en estos experimentos se indica en la tabla 4-3, poniendo de manifiesto que el rendimiento en cloruro de bencilo aumenta al hacerlo la alimentación en reactivo, hasta que ésta llega a un valor límite ( $0.2 \text{ mol/min}$ ), a partir del cual el rendimiento en el producto es independiente del caudal de cloruro de hidrógeno suministrado.

Se necesita conocer el caudal de cloruro de hidrógeno necesario, para que en cualquier condición experimental el aporte de dicho reactivo no influya en la conversión del trioxano a cloruro de bencilo. Se han estimado las condiciones extremas de trabajo en:

Temperatura: .....  $50^{\circ}\text{C}$   
Concentración inicial de trioxano: ..  $1.33 \text{ mol/l}$ .  
Concentración de catalizador: .....  $40 \text{ g/l}$ .

TABLA 4 - 3 .- Influencia del caudal de cloruro de hidrógeno alimentado en la producción de cloruro de bencilo.

Caudal. mol / min	Tiempo (min)	Cloruro de bencilo mol / l
0.010	30	0.11
	40	0.23
	50	0.39
	70	0.46
	90	0.53
	120	0.65
	160	0.80
0.020	30	0.31
	40	0.39
	60	0.55
	80	0.65
	120	0.71
0.030	20	0.21
	40	0.45
	80	0.66
	100	0.69
0.050	20	0.27
	30	0.40
	40	0.50
	50	0.60
	80	0.70
0.20	15	0.22
	20	0.34
	30	0.50
	40	0.64
	50	0.68
	70	0.73
0.25	20	0.33
	30	0.50
	40	0.63
	60	0.71

El caudal de cloruro de hidrógeno necesario para esta reacción se ha conocido experimentalmente, según el procedimiento mencionado, resultando ser de 0.3 mol /min.

De los resultados obtenidos en los ensayos previos, se han conocido una serie de condiciones experimentales, que deben cumplirse en los ensayos que se realicen para obtener datos útiles en un estudio cinético.

- a) La concentración de catalizador debe ser superior a 14 g/l para que las velocidades de reacción tengan un valor aceptable.
- b) La temperatura de 30 °C es suficiente para obtener conversiones altas en tiempos de ensayo cortos; temperaturas superiores a 50 °C pueden conducir a velocidades de reacción muy rápidas, por lo que sería difícil seguir su curso, además de provocar pérdidas por arrastre.
- c) Los reactivos deben estar saturados en cloruro de hidrógeno antes de dar comienzo a la reacción.
- d) La alimentación de HCl no debe ser inferior a 0.3 mol /min durante el primer periodo de la reacción, 7 - 10 minutos, pudiendo disminuir posteriormente a 0.05 mol /min.
- e) Durante la absorción de cloruro de hidrógeno deben someterse los reactivos a refrigeración, para mantener constante su temperatura.

Se ha comprobado, repitiendo varios ensayos, que cuando se cumplen estas condiciones se obtienen resultados reproducibles, ya que las diferencias obtenidas se deben al error del método de análisis.

#### 4.2.- ENSAYOS REALIZADOS PARA EL ESTUDIO CINETICO.

En los ensayos previos se empleó una alimentación deficiente de cloruro de hidrógeno por lo que estos datos no pueden emplearse en el estudio cinético.

##### 4.2.1.- Influencia de la cantidad de catalizador.

Se han realizado experimentos a 40 °C en los que la cantidad de catalizador se ha variado entre 16 y 40 g/l, empleándose una concentración inicial de trioxano de 0.5 mol/min.

En la fig. 4 - 1 se representa la concentración de cloruro de bencilo frente al tiempo de operación, para las diferentes concentraciones de catalizador. Puede observarse como la velocidad de reacción y el rendimiento crecen al aumentar la cantidad de catalizador presente.

En los ensayos realizados con concentraciones de catalizador inferiores a 24 g/l, aparece un tiempo de inducción en la formación del cloruro de bencilo, tanto menor cuanto mayor es la cantidad de catalizador presente.

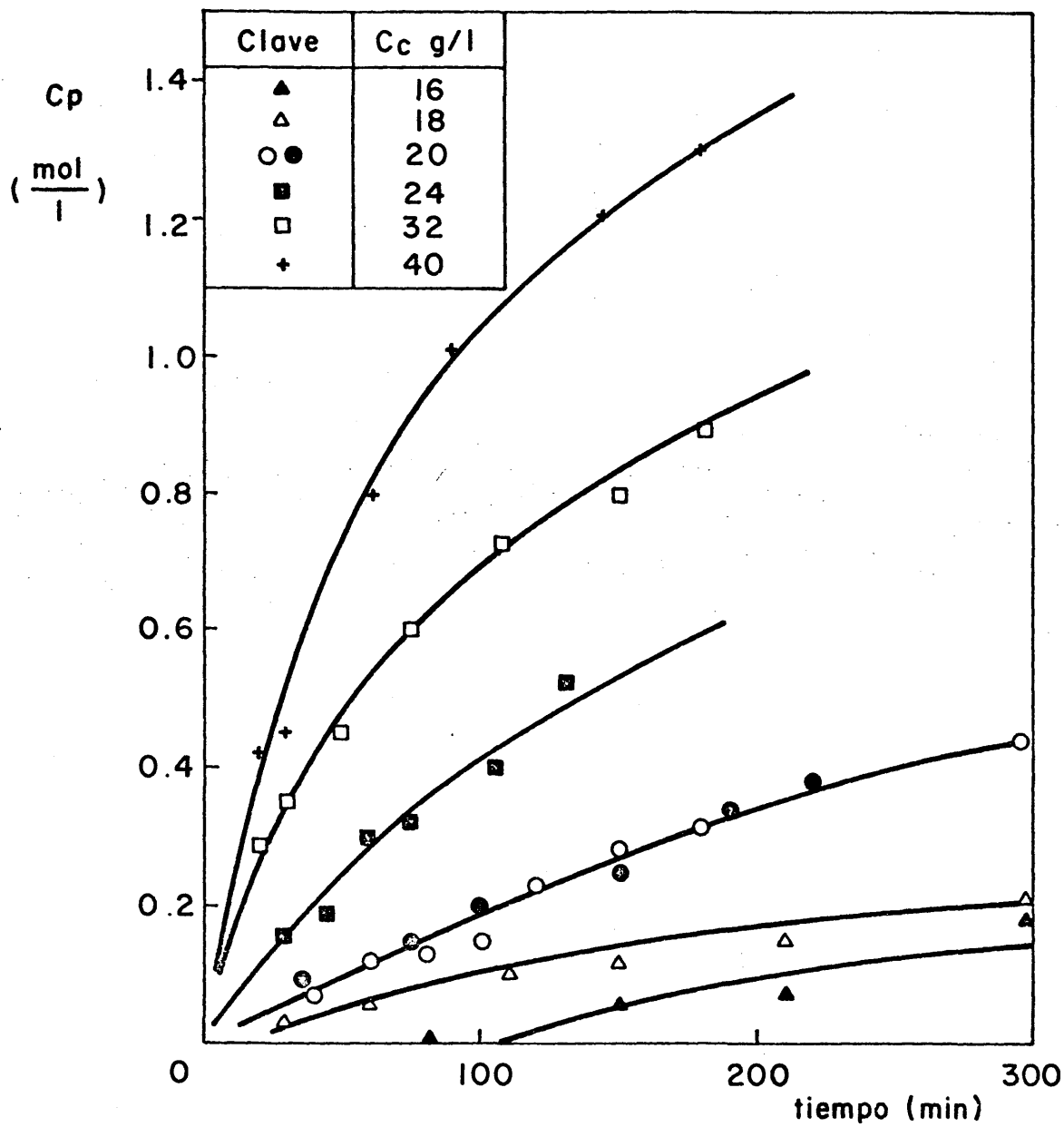


Fig.4-1.- Concentración de cloruro de bencilo v.s. tiempo.  $T^\circ C = 40$   $C_{T0} = 0.50$  mol/l.

En estos ensayos se observó que el agua formada, producto secundario de la reacción, disuelve al catalizador en los 15 minutos primeros, incluso a concentraciones de 40 g/l. Al final de cada experimento, el volumen de la fase inmiscible con benceno tenía un valor comprendido entre 10 y 14 cm<sup>3</sup>, dependiendo de la cantidad de catalizador.

Estos hechos parecen indicar la existencia de una reacción diferente de la formación del cloruro de bencilo, en la que se produce agua y que necesita menos catalizador. Para comprobar su existencia se ha realizado un ensayo en las condiciones anteriores pero empleando una cantidad de catalizador menor, 8 g/l. Se formó agua en cantidad suficiente para disolver al catalizador, aunque como era de esperar no se obtuvo cloruro de bencilo.

#### 4.2.2.- Influencia de la concentración de trioxano.

El efecto de la concentración de trioxano en la formación de cloruro de bencilo se estudió a 40 °C empleando una concentración de catalizador de 24 gr/litro.

Se realizaron seis experimentos, en los cuales se varió la concentración inicial de trioxano desde 0.25 hasta 1.33 mol/litro.

En la figura 4 - 2 se representa la concentración de cloruro de bencilo en función del tiempo de ope -

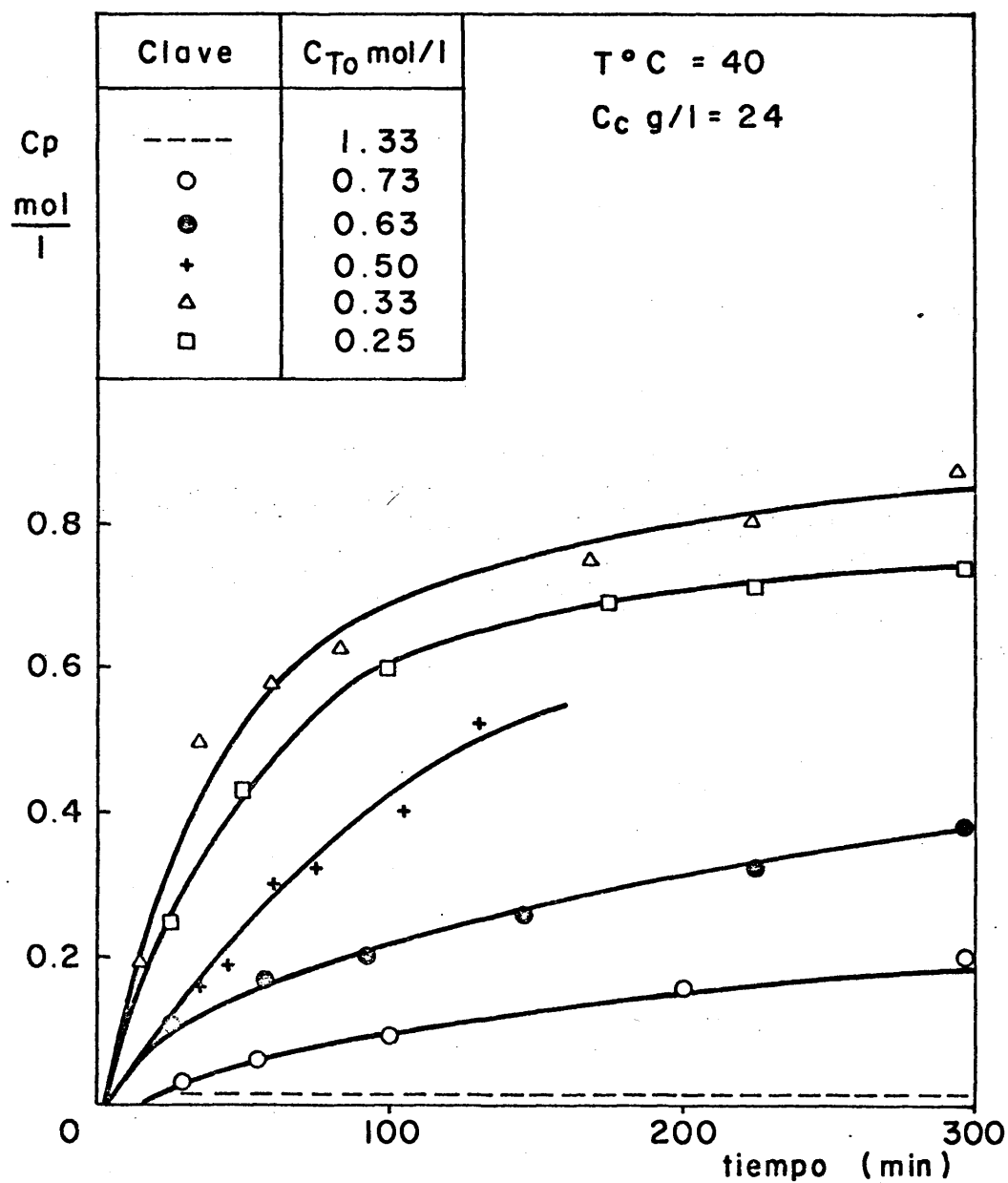


Fig. 4-2.- Concentración de cloruro de bencilo v.s. tiempo.

ración, para cada una de las concentraciones de trioxano empleadas. En ella se observa que el rendimiento en cloruro de bencilo, contrariamente a lo esperado, disminuye al aumentar la concentración inicial de trioxano, llegando incluso a no formarse nada cuando la concentración es 1.33 molar en trioxano.

El volumen de la fase acuosa, medido al final de cada ensayo, depende de la cantidad inicial de trioxano presente, variando desde 8 cm<sup>3</sup> para la concentración 0.25 molar hasta 22 cm<sup>3</sup> para 1.33 molar.

Estos resultados corroboran la existencia de una reacción distinta a la clorometilación, uno de cuyos reactivos es el trioxano y uno de sus productos, agua. Esta reacción podría darse en serie o en paralelo con la reacción principal. La ausencia de cloruro de bencilo en algún ensayo y los periodos de inducción en la formación de este compuesto, cuando la concentración del catalizador es baja, hacen suponer que las reacciones están en serie.

A la vista de estos resultados, surge la necesidad de conocer la reacción que da lugar a la formación de agua y posiblemente a otros compuestos, así como, la causa de que al aumentar la concentración inicial de trioxano disminuya el rendimiento en cloruro de bencilo.



#### 4.2.3.- Efecto de la reacción secundaria en la reacción principal.

Si la clorometilación del benceno se realiza según dos reacciones en serie, en la primera de las cuales reacciona el trioxano con el clorhídrico y en la segunda se forma cloruro de bencilo, un aumento en la concentración inicial de trioxano debe incrementar la velocidad de la primera reacción y por ello de la segunda. Sin embargo, el rendimiento en cloruro de bencilo disminuye e incluso llega a anularse.

Estos hechos podrían explicarse admitiendo, que el agua formada en la primera reacción, con una velocidad muy superior a la de formación del cloruro de bencilo tiene un efecto inhibitor en la segunda.

La suposición esta avalada por la gran absorción de cloruro de hidrógeno, y la disolución del catalizador en los 15 primeros minutos de reacción.

#### 4.2.4.- Influencia del agua en la reacción principal.

Para poner de manifiesto el efecto inhibitor del agua se realizaron experimentos en los cuales se añadió agua entre 0 y 20 cm<sup>3</sup>/l, fijándose en todos ellos las siguientes condiciones de operación:

Concentración inicial de trioxano: ... 0.5 mol/l.

Concentración de catalizador: ..... 40 gr/lit.

Se emplearon 40 gr de catalizador, para variar la cantidad de agua añadida en un intervalo suficientemente amplio (0 a 20 cm<sup>3</sup>/l).

La adición del agua a la mezcla de reacción se efectuó de dos formas diferentes:

- a) En unos experimentos (figura 4-3) se añadió el agua a tiempo cero.
- b) En otros (figura 4-4) se añadió el agua al cabo de 10 minutos, es decir, cuando comenzaba a formarse el cloruro de bencilo.

De los resultados obtenidos, figuras 4-3 y 4-4, puede deducirse que el agua desactiva la formación de cloruro de bencilo, de modo que cuanto mayor es la cantidad de agua añadida, mayor es el descenso de la velocidad de formación y del rendimiento de cloruro de bencilo, llegando incluso para cantidades elevadas 20 cm<sup>3</sup>/l, a no formarse nada.

La cantidad de cloruro de bencilo obtenida al final de cada experimento figuras 4-3 y 4-4, es independiente de que la adición de agua sea al principio de la reacción o al cabo de 10 minutos, siempre que la cantidad de agua añadida en ambos casos sea la misma. Por el contrario, el periodo de inducción es mayor y la cantidad de cloruro de bencilo obtenida a tiempos cortos menor, cuando el agua se añade al comienzo de la reacción.

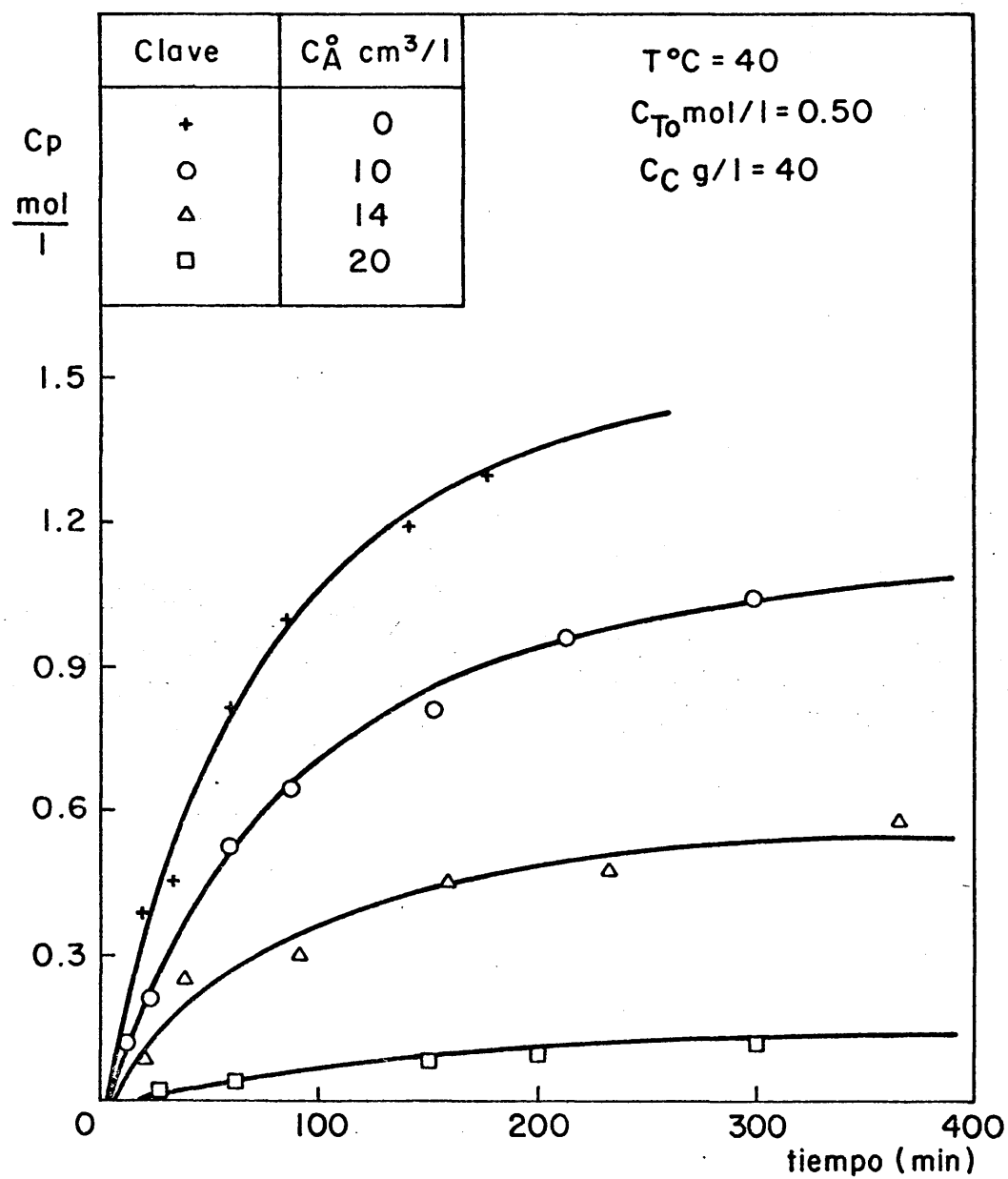


Fig.4-3.- Influencia del agua en la concentración de cloruro de bencilo . Adición en el minuto cero.

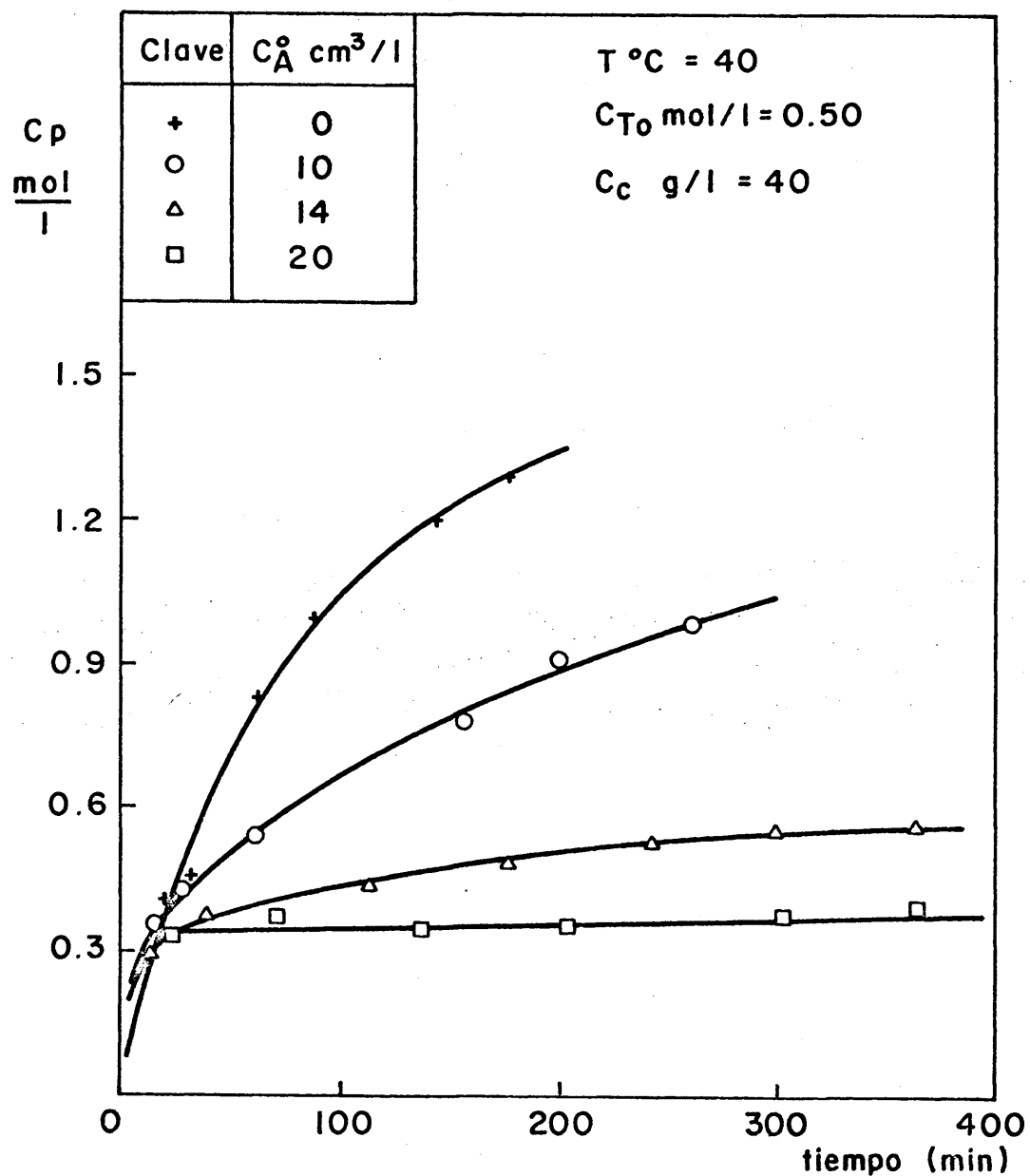


Fig. 4-4.- Influencia del agua en la concentración de cloruro de bencilo . Adición en el minuto 10 .

La disminución en la concentración del cloruro de bencilo producido, puede deberse a diversas causas:

- a) Reversibilidad de la reacción.
- b) Retención de los reactivos por la fase acuosa.
- c) Desactivación del catalizador.

Por lo que se comprobaron cada una de ellas.

Si la reacción fuera reversible, todos los experimentos realizados en condiciones constantes. pero con diferentes concentraciones de catalizador, deberían llegar a la misma conversión, lo que no parece probable a la vista de la figura 4 - 1.

Para confirmar esta estimación, a la mezcla final de reaccionantes de un ensayo, se le añadió de nuevo catalizador, 24 g/l; encontrándose que la concentración pasa de 0.15 a 0.60 mol/l. al cabo de una hora.

Si el compuesto producido a partir del trioxano fuera muy soluble en la fase acuosa, y sin embargo, la formación del cloruro de bencilo se diera en la bencénica, un aumento en la cantidad de agua rebajaría la velocidad de formación del producto.

Para comprobar este supuesto se realizó un experimento en las siguientes condiciones:

Concentración de trioxano inicial: ... 0.5 mol/l.

Concentración de catalizador: ..... 32 g/l.

El tiempo de duración del experimento fue de veinte minutos, con el fin de obtener los compuestos intermedios y de que hubiera una pequeña concentración de cloruro de bencilo.

Como el compuesto intermedio podía estar presente en la fase orgánica, en la fase acuosa o en ambas, se separaron por decantación.

A la fase acuosa, unos 10 cm<sup>3</sup>, se le añadieron 500 cm<sup>3</sup> de benceno saturado de HCl y se le hizo reaccionar a 40 °C, introduciendo continuamente 0.05 moles/min de HCl durante tres horas. Se obtuvieron únicamente trazas de cloruro de bencilo.

A la fase orgánica se le añadieron 32 g/l de catalizador y 6 cm<sup>3</sup>/l de agua y se le hizo reaccionar, comprobándose la formación de cloruro de bencilo y de agua (14 cm<sup>3</sup>).

De estos resultados puede deducirse que:

- a) El compuesto intermedio no forma parte de la fase acuosa, sino de la orgánica, por lo que no puede explicarse el efecto desactivador del agua como una eliminación del reactivo del medio de reacción.
- b) La formación del cloruro de bencilo tiene lugar a partir de benceno y de un compuesto producido por una reacción secundaria.
- c) Este compuesto contiene oxígeno en su molécula puesto que también se desprende agua en la segunda reacción.

Por tanto, el efecto del agua en la reacción se debe probablemente a una desactivación del catalizador por disolución del mismo. Una determinada cantidad de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  admite una cantidad máxima de agua, a partir de la cual no tiene ningún efecto catalítico en el proceso.

Con objeto de comprobar esta hipótesis y obtener más datos para hallar una relación entre una determinada cantidad de catalizador y la cantidad de agua que produce la pérdida total de su actividad, se han realizado tres ensayos, también a  $40^\circ\text{C}$ , con las mismas concentraciones de trioxano que las empleadas en la serie de ensayos del apartado 4.2.2., pero con una concentración de catalizador superior 32 g/l.

Los resultados se representan en la figura 4-5. Comparando dicha figura con la 4-2, se observa como el rendimiento obtenido, a igualdad de tiempos para cada pareja de ensayos correspondientes, es más elevado cuando se utiliza la concentración de catalizador mayor, puesto que necesita una cantidad superior de agua para llegar a la inactividad.

#### 4.2.5.- Influencia de la temperatura.

Para conocer el efecto de la temperatura sobre el proceso, se han realizado ensayos a  $30^\circ$  y  $50^\circ\text{C}$ , variando la concentración de catalizador, de trioxano presente al comienzo de la reacción y de agua.

En los ensayos realizados con diferente concentración de catalizador, 24 a 44 g/l, se utilizó una concentración inicial de trioxano de 0.5 mol/l. Los resultados obtenidos se representan en las figuras 4-6 y 4-7.

Se ha escogido la misma concentración de catalizador, 24 y 32 g/l, que la utilizada a 40 °C, en los ensayos efectuados con diferente concentración inicial de trioxano. Los resultados se representan en las figuras 4-8 a 4-11.

Se realizaron ensayos con adición de agua al medio, 0-16 cm<sup>3</sup>/l, antes de proceder a la saturación del mismo. La concentración de trioxano fue 0.5 mol/min, y la de catalizador 42 y 40 g/l para los ensayos realizados a 30° y 50°C respectivamente. Los resultados obtenidos se recogen en las figuras 4-12 y 4-13.

#### 4.3.- CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS FORMADOS EN LA REACCION DEL TRIOXANO CON EL CLORURO DE HIDROGENO.

Para conocer la naturaleza del producto formado, por reacción del trioxano con cloruro de hidrógeno, se destiló la mezcla de reacción, que no contiene cloruro de bencilo, realizada con la concentración de trioxano más alta 1.33 mol/l. Se recogieron las fracciones de destilación comprendidas entre 80-90; 90-110; 110-120, °C, analizándolas por espectroscopía I.R.



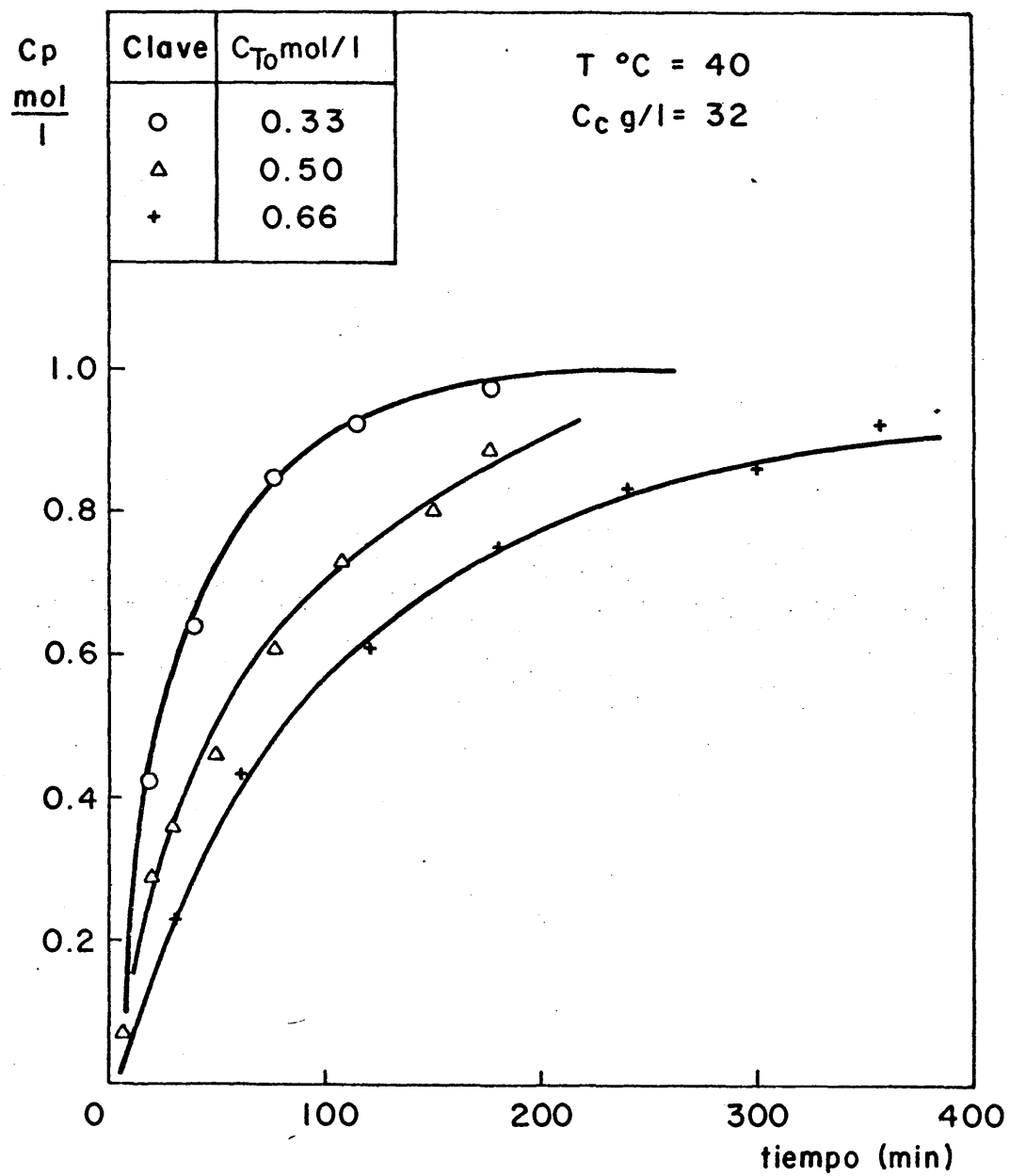


Fig. 4 - 5.- Concentración de cloruro de bencilo v.s. tiempo.

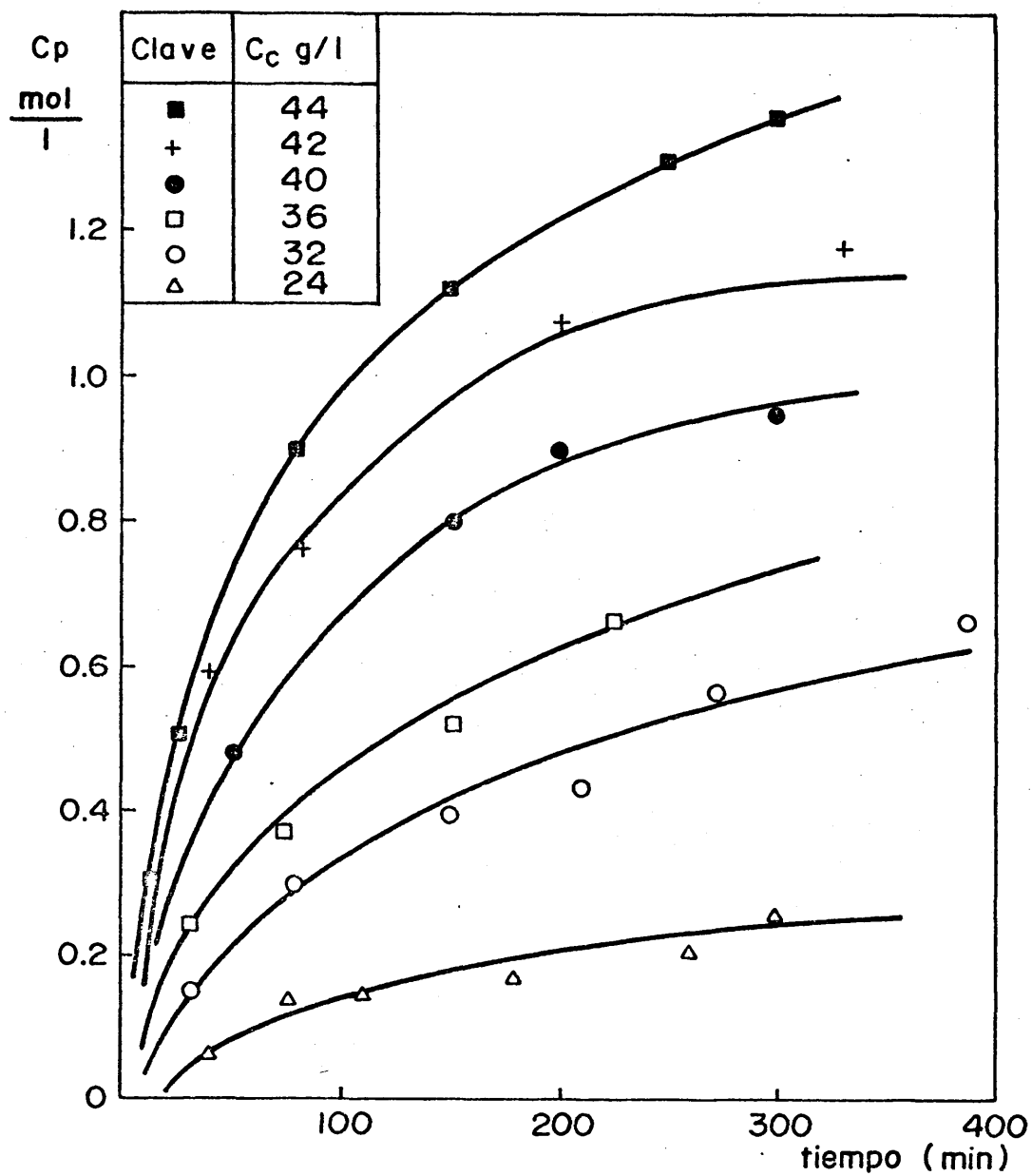


Fig. 4-6 .- Concentración de cloruro de bencilo v. s. tiempo.

$T^{\circ}C = 30$  ;  $C_{T_0} = 0.5$  mol / l

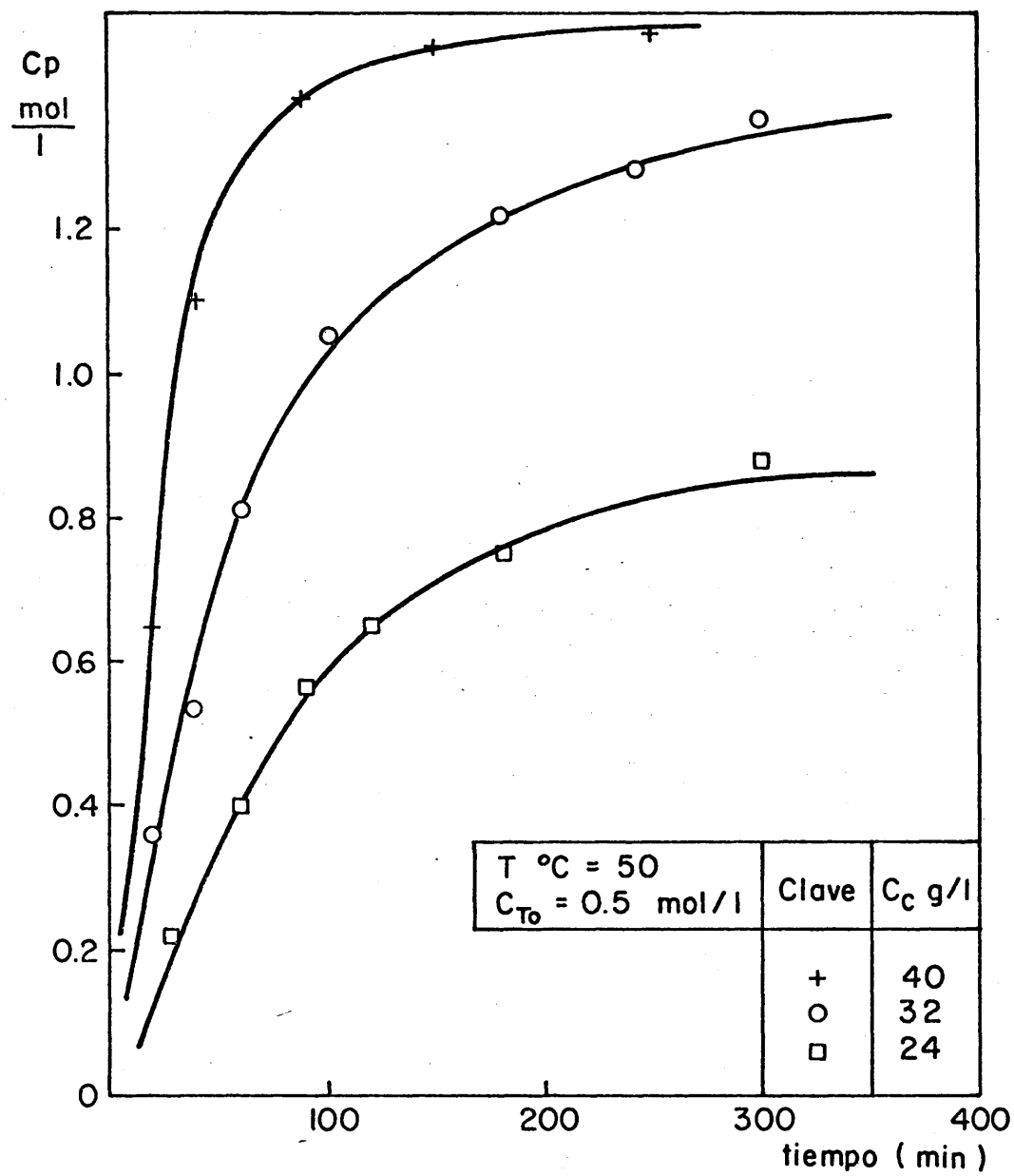


Fig. 4-7 .- Concentración de cloruro de bencilo v. s. tiempo.

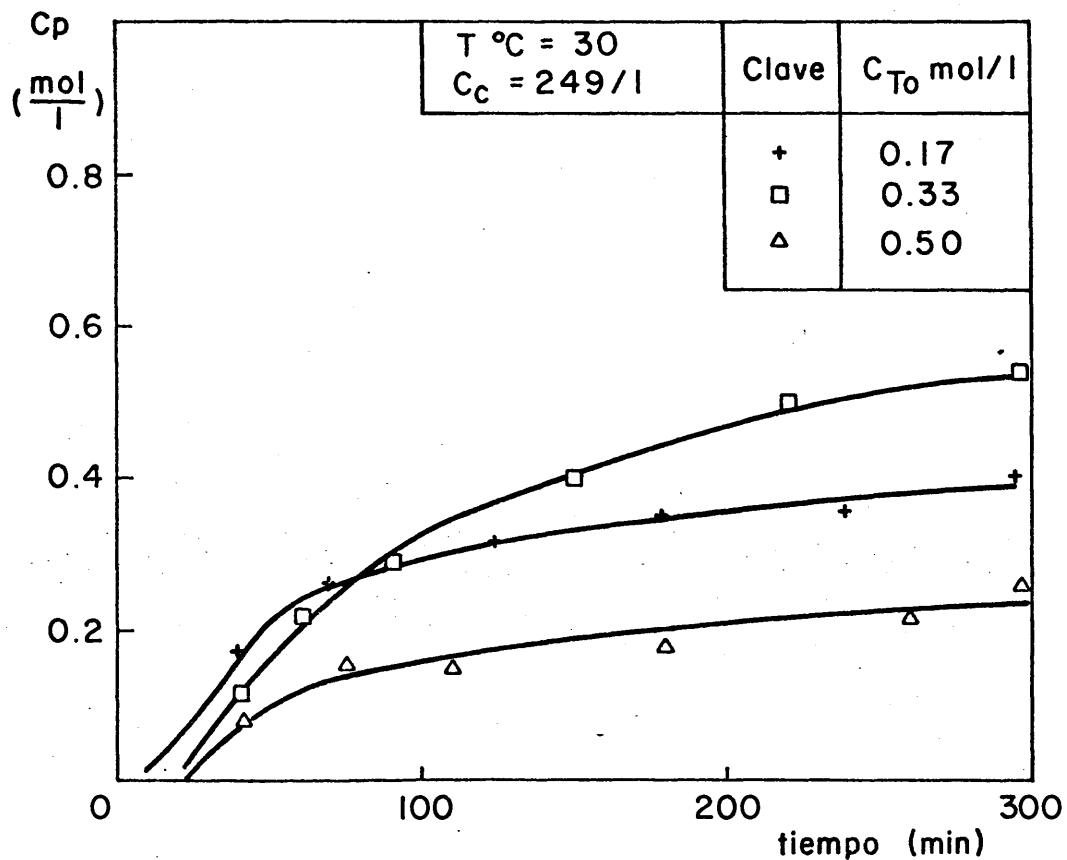


Fig. 4-8.- Concentración de cloruro de bencilo v.s tiempo.

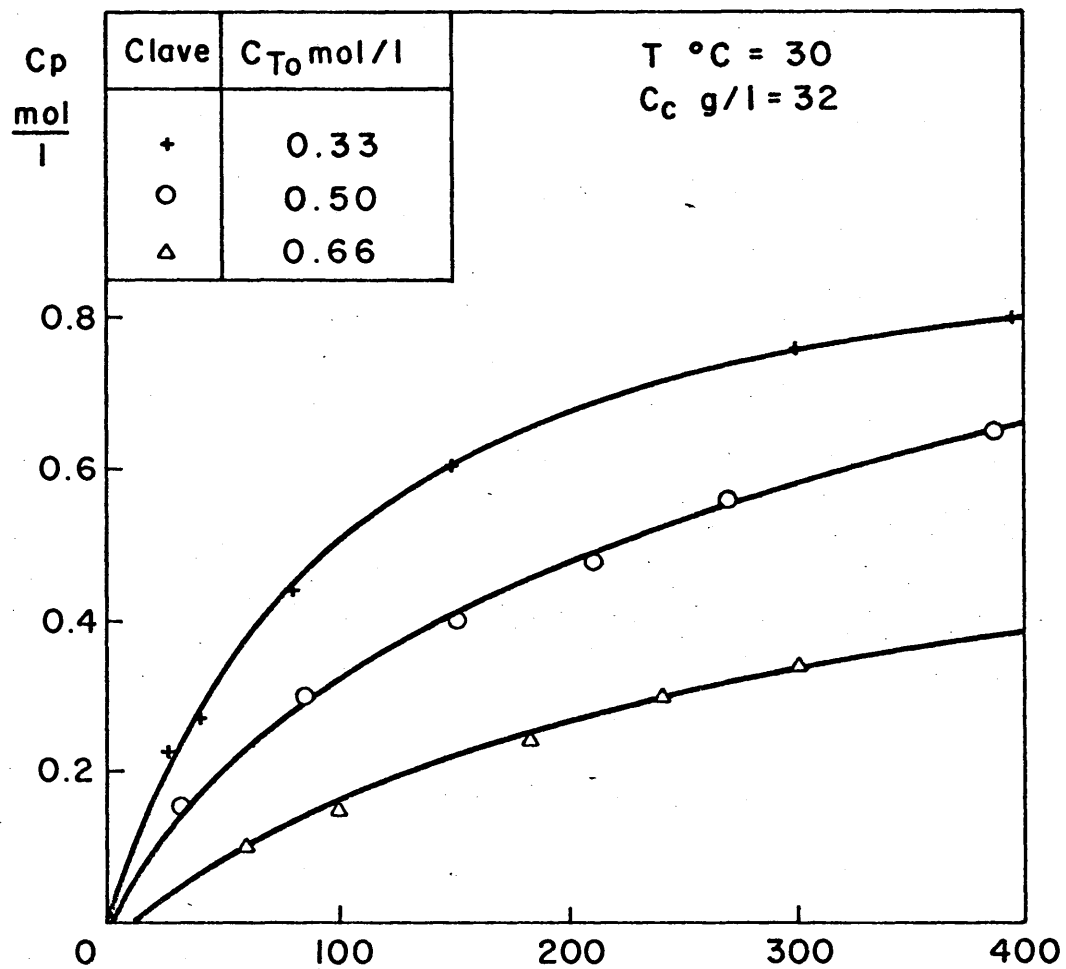


Fig. 4-9 .- Concentración de cloruro de bencilo v.s. tiempo.

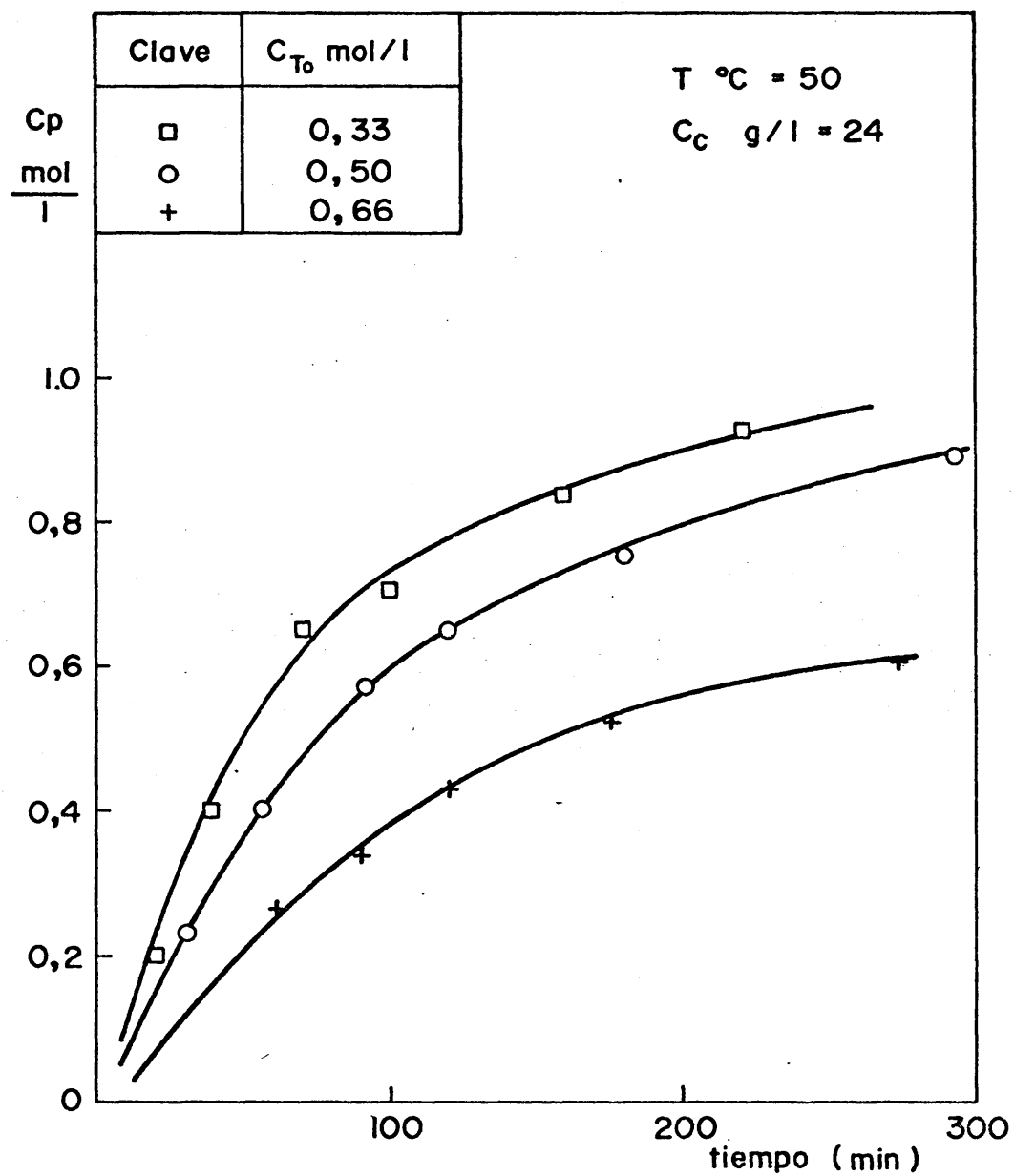


Fig. 4-10.- Concentración de cloruro de bencilo v. s. tiempo.

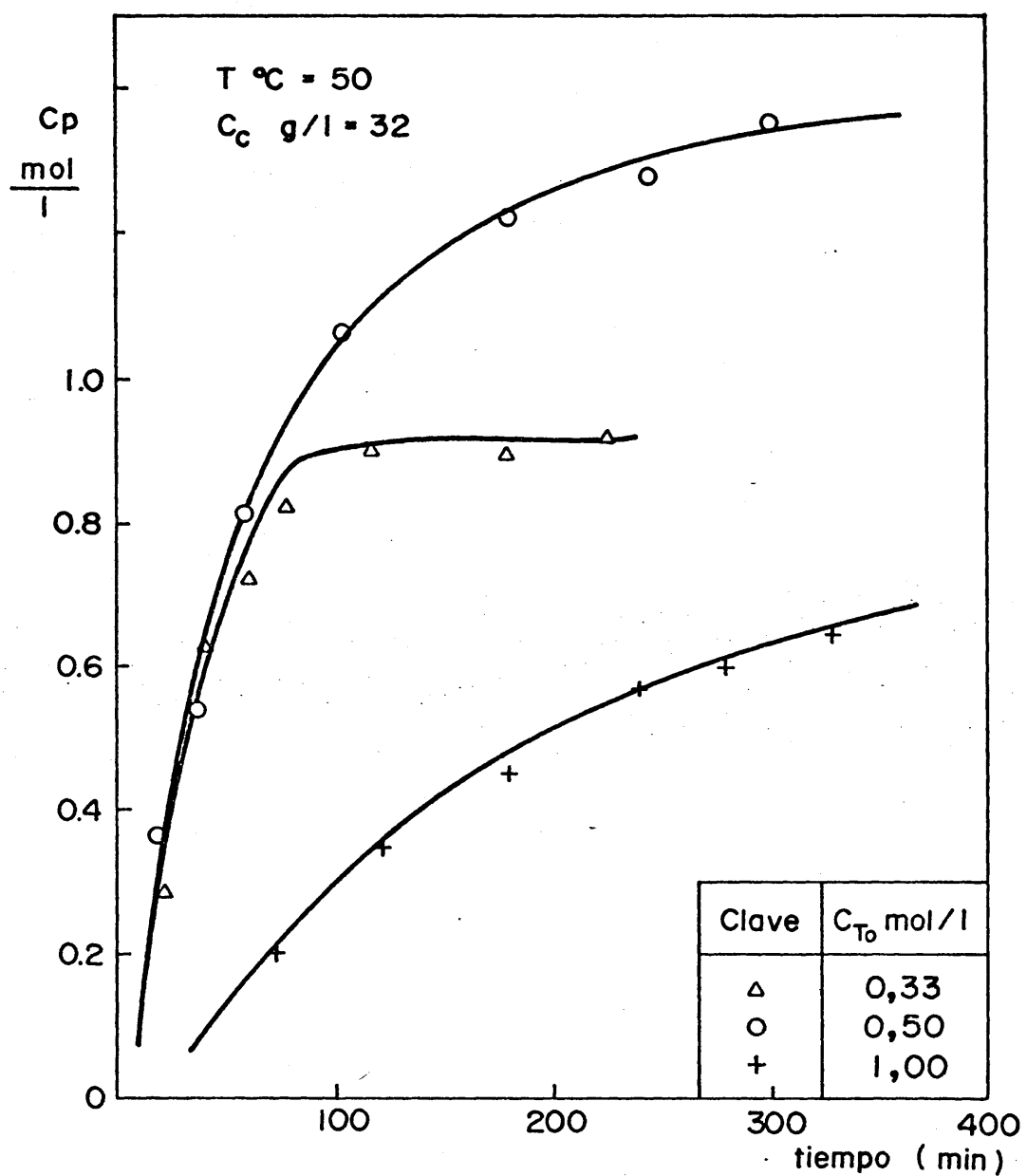


Fig. 4-11.- Concentración de cloruro de bencilo v.s. tiempo.

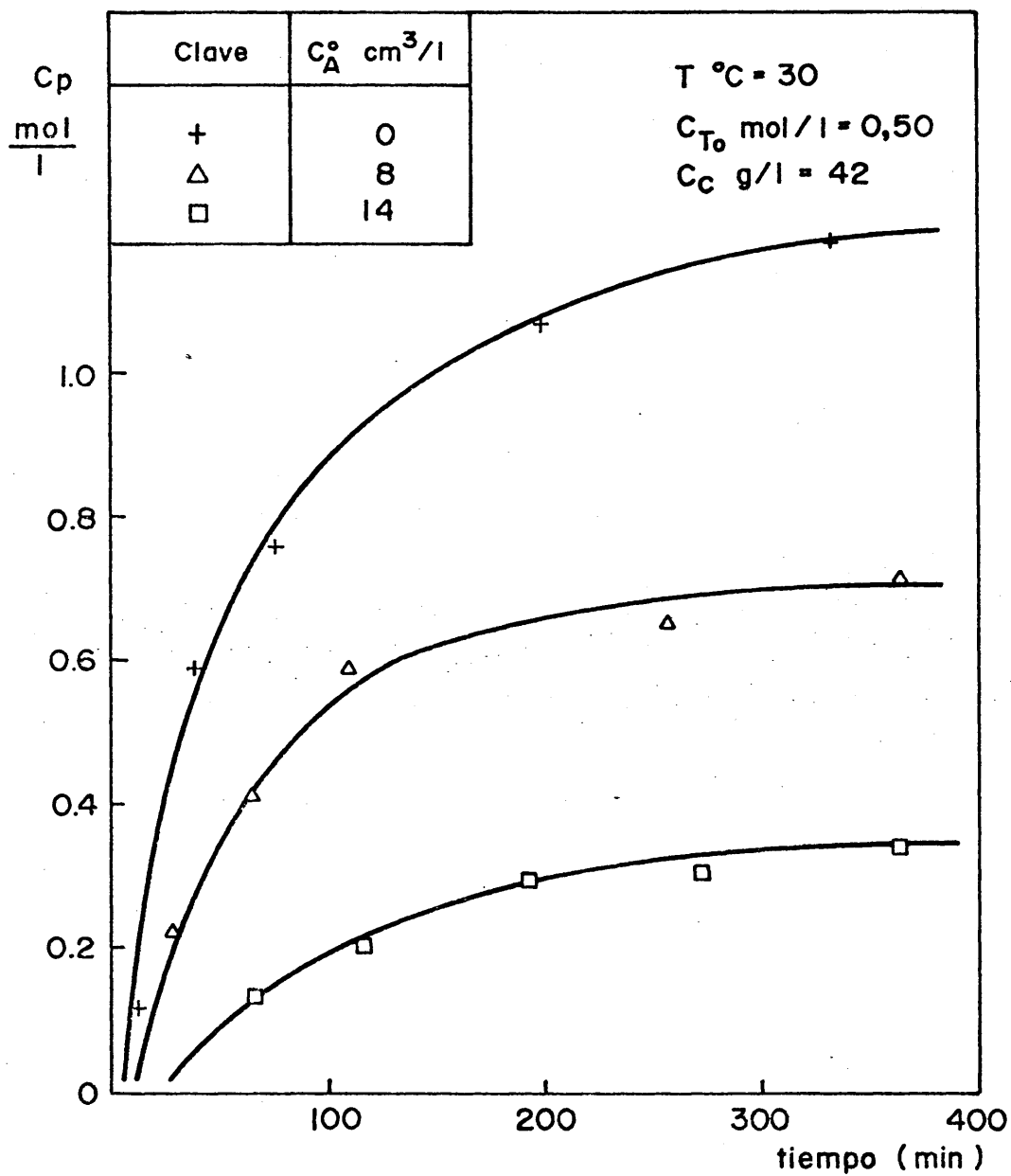


Fig. 4-12.- Influencia del agua adicionada sobre la concentración alcanzada por el cloruro de bencilo.



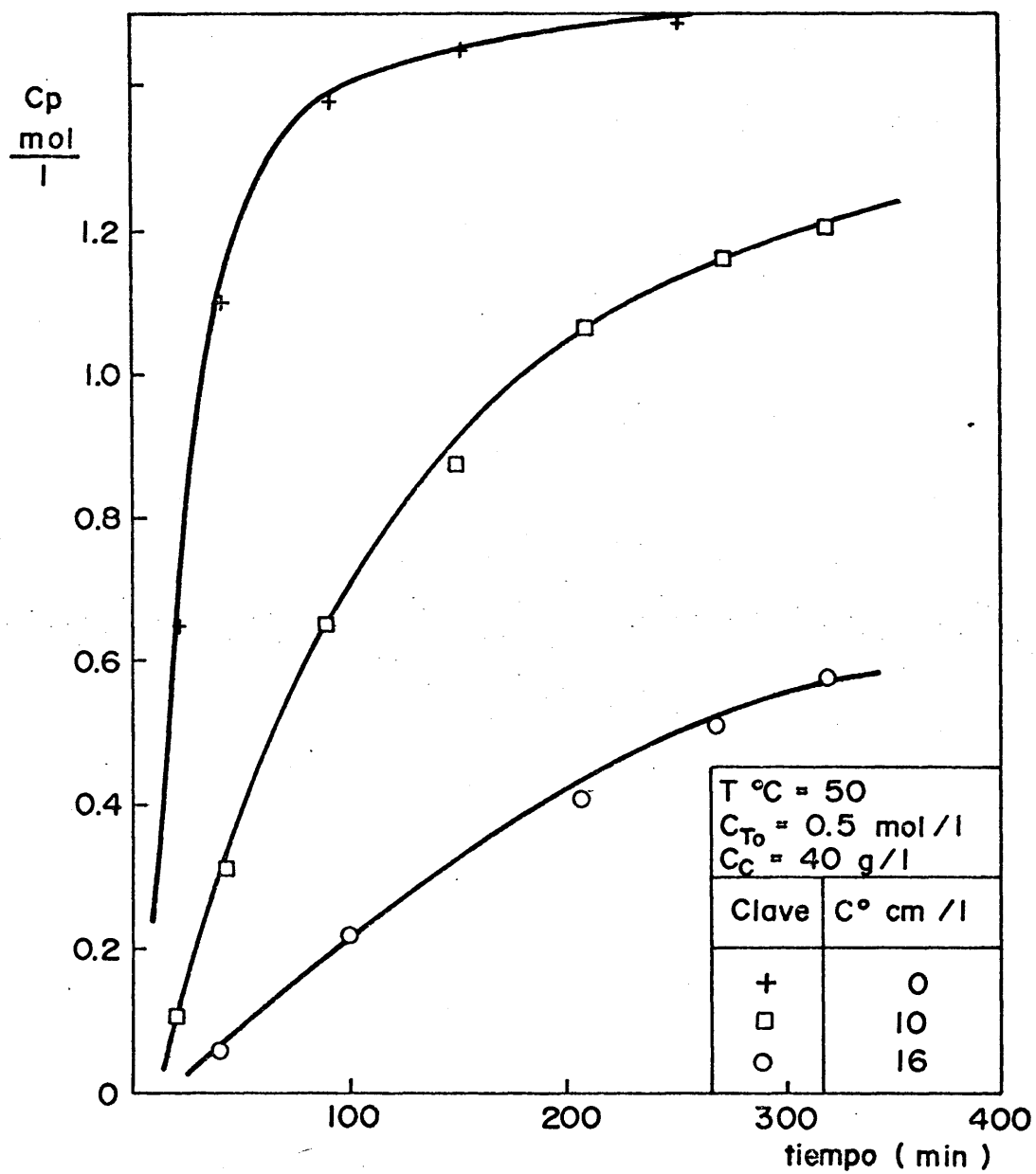


Fig. 4-13.- Influencia del agua adicionada sobre la concentración alcanzada por el cloruro de bencilo.

El destilado entre 80 - 90 °C, presenta en I.R. las bandas de absorción correspondientes a benceno y trioxano y otras diferentes a la de estos compuestos. En la fracción intermedia disminuyen las bandas debidas a compuestos aromáticos, permaneciendo las de trioxano y las debidas al compuesto desconocido, en el destilado a temperatura superior se aprecian unicamente estas bandas: 2970, 2900, 1450, 1325, 1235, 1100 y 680  $\text{cm}^{-1}$ .

Al realizar la reacción en disolventes no aromáticos, eter etílico y tetracloruro de carbono, y someter a destilación los productos de reacción, se obtuvo de nuevo un espectro semejante al indicado.

De los espectros I.R. realizados se obtienen los siguientes datos, sobre la estructura molecular del compuesto formado:

- No es aromático.
- No hay bandas que se pueden atribuir a un enlace -OH ni  $\text{-C=O}$ .
- Las bandas a 1170, 970 y 935  $\text{cm}^{-1}$  indican que el compuesto tiene enlaces semejantes al trioxano.
- La presencia de un enlace  $\text{C-O-C}$  podría estar justificada por la banda a 1100  $\text{cm}^{-1}$ .
- Las bandas 1450 y 680  $\text{cm}^{-1}$  parecen indicar la presencia de halógeno.

Se consultaron los espectros I.R. patrón de diversos éteres, cloruros y compuestos conteniendo ambos grupos

funcionales; las moléculas que presentan un mayor parecido con el espectro problema son:  $\alpha\alpha$  diclorometiléter,  $\alpha\alpha'$  diclorometiléter y monoclorometiléter; compuestos que pueden formarse por reacción del trioxano con el cloruro de hidrógeno. Ha sido necesario comparar los espectros realizados de estas sustancias y de sus disoluciones en benceno, eter etílico y tetracloruro de carbono con el espectro del compuesto obtenido por reacción, coincidiendo únicamente con el  $\alpha\alpha'$  diclorometiléter (fig. 4 - 14).

Diversos autores han sintetizado diclorometiléter a partir de p.formaldehído o formalina, con HCl en presencia de un catalizador ( $\text{Cl}_3\text{P}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , etc) (113 - 116), pero únicamente Brown y Kelson (66) lo han reconocido en reacciones de clorometilación, dándole categoría de subproducto.

Ya que el trioxano contiene tres átomos de carbono y el diclorometiléter únicamente dos, es posible que exista una molécula de un solo átomo de carbono, que en el medio de reacción se convirtiera en diclorometiléter, ó cloruro de bencilo, puesto que se obtienen conversiones del 100%.

La molécula, ión o fragmento molecular de un solo carbono, puede tener una estructura de:

- Formaldehído.
- Cation hidroximetilo  $^+\text{CH}_2\text{OH}$

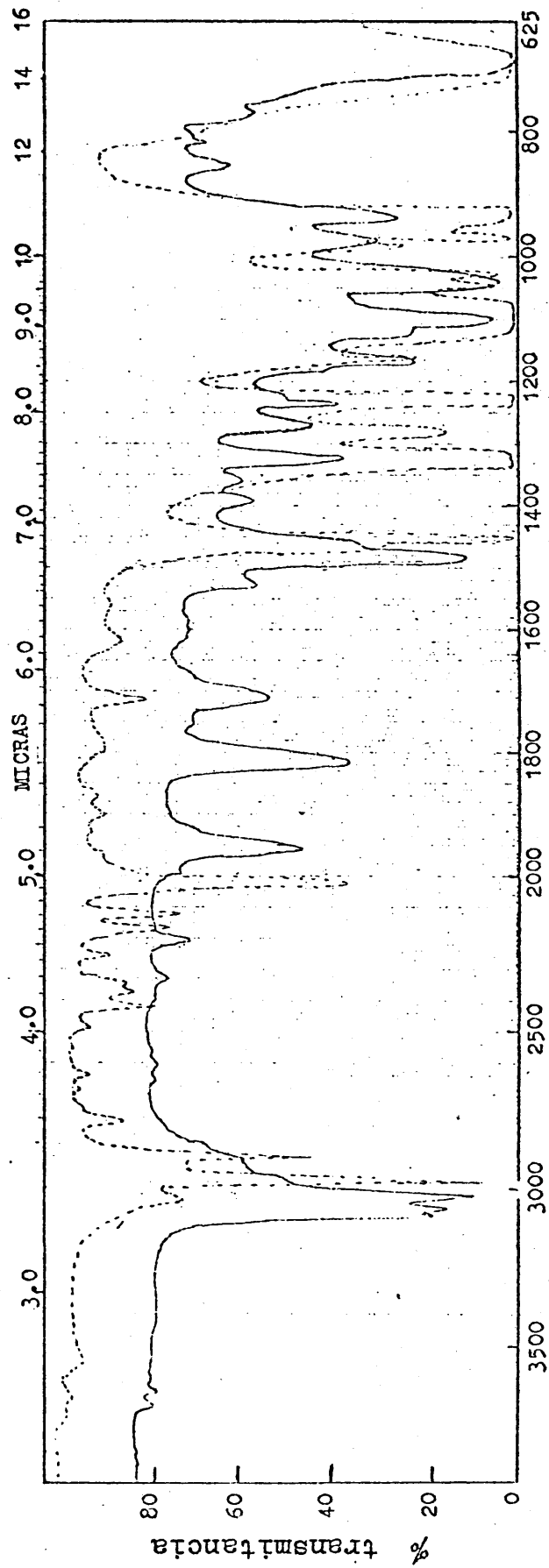


Figura 4 - 14.- Espectro infrarrojo de diclorometiléter puro y disuelto en benceno.

- Cation clorometilo  $^+\text{CH}_2\text{Cl}$
- Cloruro de metileno

Las bandas del espectro del formaldehido en tetracloruro de carbono no coinciden con las del producto de reaccion por lo que puede eliminarse esta posibilidad.

En el caso de existir el cation clorometilo, seria probable que en presencia de ion cloruro formara cloruro de metileno. Este compuesto no ha podido ser observado con I.R. por presentar su banda mas significativa a  $1270\text{ cm}^{-1}$ , al igual que el cloruro de bencilo.

Puesto que se alcanza un alto rendimiento en la reaccion, si el cloruro de metileno existiera en el medio, debiera reaccionar para formar diclorometiléter o cloruro de bencilo.

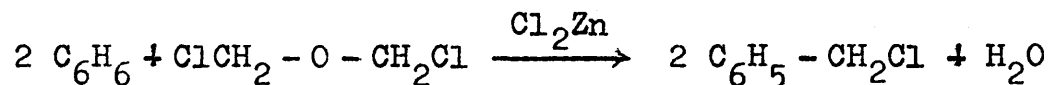
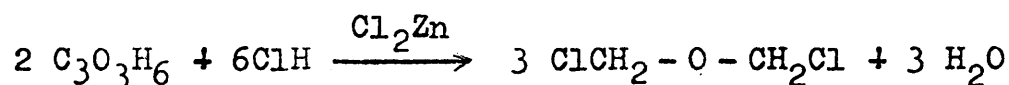
Al realizar dos ensayos, con cloruro de metileno como unico reactivo de clorometilacion, en presencia y ausencia de agua, se obtuvieron resultados negativos.

Por los datos encontrados parece probable que el trioxano se fragmente en diclorometiléter e hidroximetilo, el cual a su vez se transforma en diclorometiléter.

#### 4.4.- ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO CONSIDERANDO QUE LA REACCION SECUNDARIA ES MUY RAPIDA.

De los resultados obtenidos se deduce que el cloruro de bencilo se forma por reaccion entre el benceno y

el diclorometiléter:



Así mismo se ha comprobado que la presencia de agua desactiva al catalizador,  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , para la formación del cloruro de bencilo. No ocurre lo mismo con el diclorometiléter, ya que este compuesto se produce aun en presencia de una cantidad importante de agua; además, su velocidad de formación es muy superior a la del cloruro de bencilo. Esta conclusión está basada en el hecho de que el cloruro de hidrógeno se absorbe en gran cantidad únicamente al comienzo de la reacción, haciéndose inapreciable su absorción a partir de los 15 primeros minutos del experimento. Durante la absorción se forma una cantidad importante de agua que disuelve al catalizador. En cambio, el cloruro de bencilo presenta un periodo de inducción en su formación.

Tomando como base estas observaciones se ha tratado de determinar la ecuación cinética de formación del cloruro de bencilo, partiendo de la hipótesis de que el diclorometiléter se ha formado completamente cuando empieza a producirse el cloruro de bencilo. Si se parte de una concentración inicial de trioxano,  $\text{C}_{\text{T}_0}$ , una vez finalizado el periodo de inducción, la concentración de diclorometil-

éter será

$$C_{Do} = 3/2 C_{To} \quad (1)$$

Se ha definido la velocidad de reacción como número de moles de cloruro de bencilo formado por unidad de tiempo, refiriéndola al volumen de la mezcla de reacción.

$$r_p = \frac{dN_p}{Vdt} = \frac{dC_p}{dt} \quad (2)$$

Ya que el volumen de reaccionantes permanece practicamente constante (apartado 3.3.-).

Expresando la velocidad de reacción en función de las condiciones de operación (temperatura y composición) y del grado de desactivación del catalizador:

$$r_p = k_p f(\text{composición}) f' \left\{ \begin{array}{l} \text{historia del} \\ \text{catalizador.} \end{array} \right\} \quad (3)$$

ecuación que en primera aproximación, puede considerarse válida para cualquier sistema (117). De esta forma pueden estudiarse separadamente, los efectos de las condiciones de operación y de la actividad del catalizador en la velocidad de reacción.

#### 4.4.1.- Efecto de las condiciones de operación.

En la ecuación 3 puede expresarse la función de la composición en función de la concentración de los reactivos.

$$r_p = k_p a' C_D^{n_1} \quad (4)$$

$a' = f'$  (historia del catalizador)

No se ha incluido la concentración de benceno porque se encuentra en exceso y se puede considerar constante en el experimento.

Para aplicar la ecuación de velocidad, se debe expresar la concentración de diclorometiléter en función de la concentración de cloruro de bencilo, ya que este es el compuesto analizado.

$$C_D = C_{D0} - 1/2 C_p \quad (5)$$

Sustituyendo el valor de  $C_D$  en la ecuación de velocidad 4, se obtiene:

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p a' (C_{D0} - 1/2 C_p)^{n_1} \quad (6)$$

#### 4.4.2.- Efecto del descenso de actividad del catalizador.

El análisis de la ecuación de velocidad requiere, en primer lugar, expresar la actividad del catalizador  $a'$ , en función de las magnitudes que la afectan, es decir:

$$a' = a_0 - f'' C_A \quad (7)$$

Las condiciones límites de esta ecuación son:

—  $a$  se anula para la cantidad de agua  $C_{AMP}$ , en presencia



de la cual la reacción no se lleva a cabo, como ha podido comprobarse en los ensayos realizados con gran cantidad de agua presente.

-  $a_0$  es la actividad del catalizador seco.

A la función que tiene en cuenta el efecto del agua se le pueden suponer distintas formas, lineal, exponencial, hiperbólica etc. Al llevar a estas funciones las condiciones límites se obtienen  $a$ , en función de  $C_A$ ,  $C_{AMP}$  y algunas constantes.

Función lineal:

$$a = K_1 \frac{C_{AMP} - C_A}{C_{AMP}} \quad (8)$$

$$a_0 = K_1 \quad (9)$$

Función exponencial

$$a = K_2 \frac{(\exp K_3 C_{AMP} - \exp K_3 C_A)}{\exp (K_3 C_{AMP}) - 1} \quad (10)$$

$$a_0 = K_2 \quad (11)$$

Función hiperbólica

$$a = \frac{K_4}{1 + K_5 C_{AMP}} - \frac{K_4}{1 + K_5 C_A} \quad (12)$$

$$a_0 = \frac{K_4}{1 + K_5 C_{AMP}} - K_4 \quad (13)$$

En estas ecuaciones es preciso poner la nueva variable  $C_A$ , en función de la concentración de cloruro de bencilo presente y de la concentración de diclorometiléter de partida.

Al cabo del periodo de inducción  $t_0$

$$C_{A0} = C_{D0} + C_A^0 \quad (14)$$

Al tiempo  $t$  de reacción

$$C_A = C_{D0} + C_A^0 + 1/2 C_P \quad (15)$$

#### 4.4.3.- Ecuaciones de velocidad propuestas.

En la ecuación de velocidad 6, se sustituyen los valores de la función de actividad del catalizador:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_p C_C^{n_2} (a_0 - f'' C_A) (C_{D0} - 1/2 C_P)^{n_1} \quad (16)$$

Combinando las distintas funciones supuestas, de la actividad del catalizador con los valores del exponente de la concentración del reactivo  $n_1$  (0,1,2), se obtiene una serie de posibles ecuaciones de velocidad para la formación del cloruro de bencilo. Tabla 4-4.

Las ecuaciones de velocidad, empleando la función de actividad del catalizador en forma exponencial o hiperbólica, no se han resuelto analíticamente, sino por métodos numéricos debido a su complejidad y se dan en forma diferen

TABLA 4-4.- Ecuación de velocidad de formación del cloruro de bencilo.

Orden	Función de desactivación lineal
$n_1 = 0$	$2 C_{AMP} \ln \frac{C_{AMP} - (C_{Do} + C_A^0)}{C_{AMP} - (C_{Do} + C_A^0 + 1/2 C_P)} = k C_G^{n_2} (t - t_0) \quad (17)$
$n_1 = 1$	$\frac{2}{C_{AMP} - C_A^0 - 2 C_{Do}} \ln \frac{C_{Do} (C_{AMP} - (C_{Do} + C_A^0 + 1/2 C_P))}{(C_{Do} - 1/2 C_P) (C_{AMP} - (C_{Do} + C_A^0))} = k C_G^{n_2} (t - t_0) \quad (18)$
$n_1 = 2$	$\frac{2}{C_{AMP} - 2 C_{Do} - C_A^0} \left[ \ln \left[ \frac{(C_{AMP} - (C_{Do} + C_A^0)) (C_{Do} - 1/2 C_P)}{(C_{AMP} - (C_{Do} + C_A^0 + 1/2 C_P)) C_{Do}} \right] + \frac{C_P (C_{AMP} - 2 C_{Do} - C_A^0)}{C_{Do} (C_{Do} - C_P)} \right] = k C_G^{n_2} (t - t_0) \quad (19)$

TABLA 4-4.- Continuuación.

Función de desactivación. exponencial.

$$\frac{dC_P}{dt} = k C_C^{n_2} K_2 \frac{(\exp K_3 C_{AMP} - \exp K_3 (C_{Do} + C_A^0 + 1/2 C_P))}{\exp (K_3 C_{AMP}) - 1} (C_{Do} - 1/2 C_P)^{n_1} \quad (20)$$

Función de desactivación. hiperbólica.

$$\frac{dC_P}{dt} = k C_C^{n_2} \left[ \frac{K_4}{1 + K_5 C_{AMP}} - \frac{K_4}{1 + K_5 (C_{Do} + C_A^0 + 1/2 C_P)} \right] (C_{Do} - 1/2 C_P)^{n_1} \quad (21)$$

cial.

#### 4.5.- COMPROBACION DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD PROPUESTAS.

Se han aplicado los datos experimentales a las ecuaciones propuestas anteriormente con objeto de comprobar la bondad de las mismas.

##### 4.5.1.- Cálculo de la cantidad de agua máxima que permite la acción del catalizador.

La cantidad de agua que impide la formación de cloruro de bencilo,  $C_{AMP}$ , depende de la concentración de catalizador y de la temperatura. Para determinar su valor se han empleado dos métodos:

- a) Se realiza un ensayo durante el tiempo suficiente para conseguir la completa desactivación del catalizador, lo que se comprueba analizando la concentración de cloruro de bencilo en el medio, debiendo ésta permanecer constante. Se separa la fase acuosa de la reacción y se averigua la cantidad de agua presente en ella, por comparación de su volumen con el de disoluciones de catalizador en ácido clorhídrico, de composiciones similares a las del ensayo.
- b) Se lleva a cabo un determinado ensayo repetidamente, introduciendo diferentes volúmenes de agua al comienzo del mismo, hasta conocer, por medida de la fase

acuosa obtenida en cada experimento, la cantidad mínima de agua (adicionada y producida en la reacción) que impide la formación del cloruro de bencilo.

En ambos métodos existe error en la medida del agua, ya que no se conoce la composición exacta de la fase acuosa.

El primer método se ha empleado para calcular la cantidad de agua que desactiva al catalizador, cuando se halla entre las cantidades de 16 y 32 g/l y el segundo se ha utilizado para 40 g/l. El resultado se recoge en la tabla 4-5.

TABLA 4-5.- Cantidad máxima de agua que permite la acción del catalizador.

Temperatura	Catalizador	Volumen de la capa acuosa	C <sub>AMP</sub>	C <sub>AMP</sub> /C <sub>A</sub>
°C	g/l	cm <sup>3</sup>	mol/l	
30°	24	11	1.06	5.5
	32	14	1.20	5.2
	42	20	1.60	5.4
40°	16	10	0.8	7.2
	18	11	0.9	6.9
	20	12	1.0	7.1
	24	15	1.2	7.1
	32	19	1.6	7.0
	40	24	1.9	6.9
50°	24	16	1.3	7.6
	32	20	1.8	7.8
	40	26	2.1	7.25

Para los cálculos se ha tomado como valor de  $C_{AMP}$  los correspondientes a  $5.6 C_C$ ,  $7.0 C_C$  y  $7.7 C_C$ , para las temperaturas de  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $50^\circ C$  respectivamente.

#### 4.5.2.- Función de desactivación lineal.

Se han aplicado los datos experimentales a las ecuaciones 17, 18 y 19, correspondientes a una cinética de orden cero, uno y dos y a una función lineal en la desactivación del catalizador con el agua presente. Para ello se han sustituido los valores de los diferentes parámetros  $C_{AMP}$ ,  $C_A^0$ ,  $t_0$  y variables  $C_p$ ,  $t$ , calculando así el valor que toma el primer miembro, que se ha representado frente a  $(t - t_0)$ .

Mediante mínimos cuadrados se han obtenido los parámetros de las rectas correspondientes, encontrándose buena linealidad para orden cero y uno, tablas 4-6 a 4-8. Estas rectas, que debían pasar por el origen de coordenadas, presentan una ordenada a tiempo cero, en general de valor pequeño y positivo, siendo menor éste para orden cero. Para la cinética de orden dos no se obtienen resultados satisfactorios.

Según las ecuaciones 17 y 18:

$$\text{Pendiente} = k C_C^{n_2} \quad (22)$$

cuando la concentración de catalizador se mantiene constante las pendientes deben tener un valor único. Sin embargo

TABLA 4-6.- Ajuste por mínimos cuadrados de los resultados experimentales a las ecuaciones de orden cero, 17 y orden uno, 18.  $C_A^0 = 0 \text{ cm}^3/\text{l.}$

Temp	$C_C$	$C_{T0}$	Ordenada en el origen		Pendiente		Coef. correlacion	
$^{\circ}\text{C}$	$\text{g/l}$	$\text{mol/l}$	orden 0	orden 1	orden 0 $\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	orden 1 $\text{min}^{-1}$	orden 0	orden 1
30°	24	0.50	0.05	0.20	0.0022	0.0081	0.918	0.977
		0.33	0.06	0.15	0.0060	0.0198	0.974	0.993
		0.17	0.05	0.40	0.0050	0.0195	0.976	0.978
	32	0.66	0.02	0.01	0.0094	0.0076	0.996	0.988
		0.50	0.06	0.01	0.0062	0.0076	0.996	0.988
		0.33	0.10	0.25	0.0046	0.0151	0.947	0.991
40°	24	0.73	0.07	0.02	0.0104	0.0054	0.992	0.997
		0.63	0.11	0.11	0.0090	0.0095	0.984	0.989
		0.50	0.02	0.07	0.0132	0.0168	0.995	0.988
	32	0.33	0.22	0.26	0.0070	0.0330	0.906	0.991
		0.25	0.12	0.18	0.0046	0.0450	0.928	0.992
		0.66	0.19	0.18	0.0130	0.0100	0.979	0.989
50°	24	0.50	0.20	0.37	0.0134	0.0510	0.874	0.984
		0.33	0.20	0.37	0.0102	0.0510	0.874	0.984
	32	0.66	0.28	0.17	0.0196	0.0174	0.938	0.984
		0.50	0.10	0.16	0.0118	0.0189	0.974	0.992
		0.33	0.10	-0.04	0.0102	0.0429	0.947	0.998
		1.00	-0.11	-0.08	0.0298	0.0121	0.991	0.987
50°	32	0.50	0.23	0.31	0.0124	0.0229	0.919	0.976
		0.33	0.10	0.21	0.0124	0.0311	0.890	0.963



TABLA 4-7.- Ajuste por mínimos cuadrados de los resultados experimentales a las ecuaciones de orden cero, 17 y uno, 18.  $C_{T0} = 0,5 \text{ mol/l}$ .

Temp °C	$C_C$ g/l	$C_A^0$ cm <sup>3</sup> /l	Ordenada en el origen		Pendiente		Coef. correlación		
			orden 0	orden 1	orden 0 mol l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	orden 1 min <sup>-1</sup>	orden 0	orden 1	
30°	42	0 8 13	0.23 0.32 0.11	0.18 0.32 0.16	0.0100 0.0120 0.0152	0.0177 0.0101 0.0098	0.936 0.920 0.986	0.989 0.955 0.982	
40°	40	0 10 14 20	0.12 0.14 0.20 0.05	0.02 -0.03 0.07 0.04	0.0168 0.0202 0.0092 0.0060	0.0264 0.0194 0.0080 0.0050	0.963 0.971 0.955 0.975	0.999 0.997 0.992 0.990	
50°	40	0 10 16	0.26 0.08 0.02	0.43 -0.06 0.00	0.0198 0.0146 0.0090	0.0391 0.0186 0.0068	0.890 0.987 0.998	0.979 0.996 0.999	

TABLA 4-8.- Ajuste por mínimos cuadrados de los resultados experimentales a las ecuaciones de orden cero, 17 y uno, 18.  $C_{T0} = 0.5 \text{ mol/l } C_A^0 = 0 \text{ cm}^3/\text{l}.$

T	$C_C \text{ g/l}$	Ordenada en el origen		Pendiente		Coef. correlación	
		orden 0	orden 1	orden 0 $\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	orden 1 $\text{min}^{-1}$	orden 0	orden 1
30°	24	0.05	0.20	0.0050	0.0081	0.976	0.977
	32	0.06	0.08	0.0062	0.0087	0.984	0.994
	36	0.06	0.10	0.0082	0.0100	0.984	0.974
	40	0.14	0.17	0.0094	0.0129	0.951	0.977
	42	0.23	0.19	0.0100	0.0177	0.936	0.986
	44	0.19	0.11	0.0130	0.0301	0.961	0.998
40°	18	0.03	0.07	0.0054	0.0071	0.996	0.990
	20	0.00	0.06	0.0088	0.0157	0.999	0.969
	24	0.02	0.07	0.0132	0.0168	0.894	0.988
	32	0.11	0.09	0.0134	0.0171	0.972	0.995
	40	0.12	0.02	0.0168	0.0264	0.963	0.999
50°	24	0.10	0.16	0.0118	0.0189	0.974	0.992
	32	0.23	0.31	0.0124	0.0229	0.919	0.976
	40	0.26	0.43	0.0198	0.0391	0.890	0.979

se obtienen valores diferentes dependiendo de la cantidad de agua y de la concentración inicial de trioxano, tablas 4-6 y 4-7.

Tomando logaritmos en la ecuación 22 y sustituyendo las pendientes y concentraciones de catalizador correspondientes, tabla 4-8, deberían obtenerse líneas rectas, cuya pendiente es el orden de reacción. En la tabla 4-9 se dan los parámetros característicos, obtenidos por mínimos cuadrados.

TABLA 4-9.- Cálculo del exponente que afecta a las concentraciones de catalizador, ecuación 22.

Orden	Temp. °C	Ordenada en el origen (ln K)	Pendiente $n_1$	Coefficiente de correlación
cero	30	-9.42	1.88	0.81
	40	-7.04	1.22	0.83
	50	-7.32	1.38	0.95
uno	30	-4.66	1.47	0.961
	40	-3.93	1.18	0.879
	50	-3.66	1.01	0.902

Como puede observarse, los coeficientes de correlación son bajos y los valores de las pendientes, que se corresponden con  $n_2$ , difieren excesivamente entre sí.

#### 4.5.3.- Función de desactivación exponencial e hiperbólica.

Los resultados obtenidos con las ecuaciones cinéticas que incluyen el término de desactivación del catalizador bien como una función exponencial de la concentración del agua, ecuación 20, bien como una función hiperbólica, ecuación 21, indican, que las citadas ecuaciones no son adecuadas para describir la velocidad de formación del cloruro de bencilo, por lo que no se han incluido.

De todas la ecuaciones propuestas, las que mejor explican el comportamiento de la reacción son las de orden cero y uno respecto a la concentración del reactivo, 17 y 18, cuando el grado de actividad del catalizador es función lineal de la concentración de agua. Sin embargo, las pendientes de las rectas que corresponden a ensayos realizados con una misma concentración de catalizador, no coinciden y las pendientes de las rectas, que corresponden a distintas concentraciones de catalizador, no siguen una función potencial con la concentración. Las causas de que ninguno de los modelos cinéticos propuestos den el resultado deseado, pueden ser:

- a) Que se haya aceptado una hipótesis que no es representativa de la realidad, es decir, la conversión de trioxano a diclorometiléter no es completa al finalizar el periodo de inducción.

- b) Que la desactivación del agua no se produzca de la manera supuesta, ya que es posible que origine dos efectos diferentes, disolución del catalizador y desactivación del catalizador disuelto.
- c) Que la constante de quimiadsorción de algunos reactivos sea elevada, lo que obligaría a emplear una función hiperbólica de composición en lugar de la potencial empleada anteriormente.

## 5. FORMACION DE DICLOROMETILETER.

Como ninguna de las ecuaciones cinéticas propuestas explican totalmente el comportamiento de la reacción de formación del cloruro de bencilo, es preciso comprobar experimentalmente la validez de las hipótesis admitidas. Por ello, es necesario realizar el estudio cinético de la formación del diclorometiléter.

### 5.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS. IDENTIFICACION DE BISCLOROMETOXIMETANO.

Con objeto de obtener datos más precisos para el estudio cinético se han llevado a cabo los experimentos en condiciones en que la velocidad de reacción es moderada. Por ello, se han empleado temperaturas y concentraciones de catalizador inferiores a las empleadas anteriormente:

Temperatura °C: .....	20°	25°	30°	30°
Concentración inicial de trioxa-				
no mol/l.: .....	0.33	0.50	0.66	0.66
Concentración de catalizador g/l	6	12	8	16

Consiguiéndose velocidades excesivamente bajas con concentraciones de catalizador inferiores a 12 g/l.

Al efectuar los análisis cromatográficos de las muestras se comprobó que la columna absorbía el diclorometiléter y tan solo una vez saturada daba respuestas reproducibles (por ello no se obtuvieron datos cuantitativos).

Para confirmar los resultados obtenidos por cromatografía, se analizaron las muestras por espectroscopía I.R. Los espectros, cuando el tiempo de reacción es superior a 30 minutos, coinciden con los obtenidos en ensayos anteriores.

En los espectros de las muestras tomadas al comienzo de la reacción, se observa la existencia de bandas que no pertenecen a trioxano ni a diclorometiléter, lo que parece indicar la presencia de otro compuesto formado en la reacción que, por observarse únicamente en los primeros minutos de ésta, podría tratarse de un intermedio.

Para determinar la naturaleza de este producto se realizó un ensayo empleando una concentración de trioxano alta y una concentración de catalizador pequeña. Destilando la mezcla de reacción a vacío, 40 mm de Hg, se eliminó el benceno junto con un polímero, cuyo espectro I. R. coincide con el de p-formaldehído, figura 5-1.

El espectro I.R. del residuo Figura 5-2 presenta las siguientes peculiaridades.

- a) Bandas débiles en la región de los compuestos aromáticos debidas a benceno aún presente.

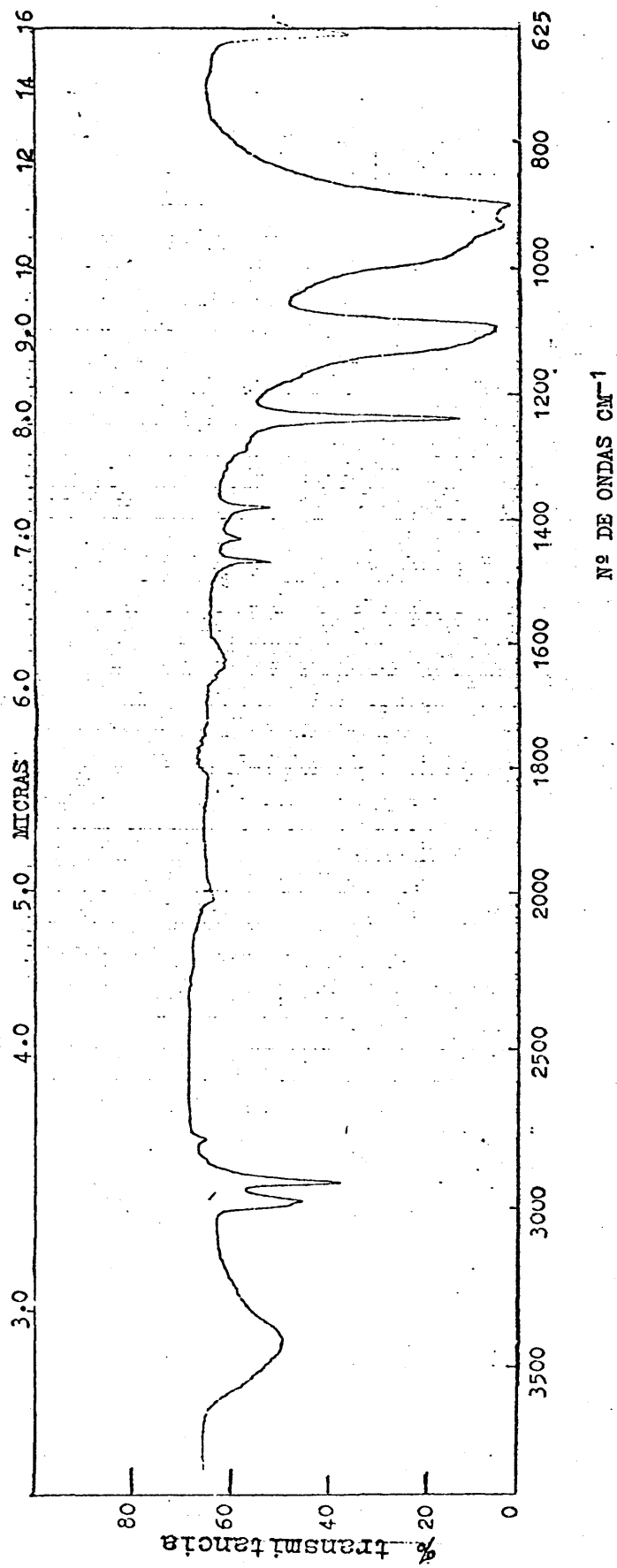


Figura 5-1.- Espectro infrarrojo de p-formaldehido.



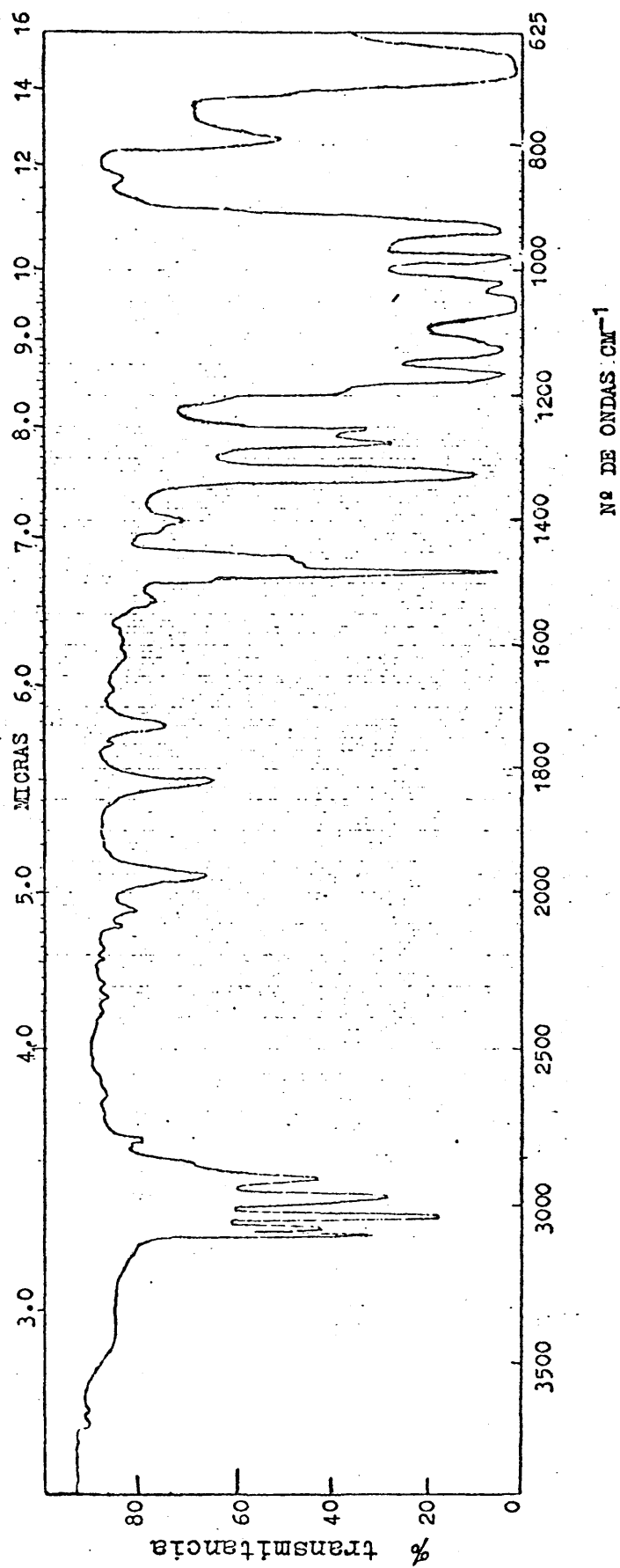


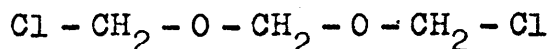
Figura 5 - 2.- Espectro infrarrojo de bisclorometoximetano disuelto en benceno.

- b) Bandas de  $-\text{CH}_2-$  a  $2970$  y  $2980 \text{ cm}^{-1}$
- c) Banda a  $1480 \text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a un enlace  $\text{Cl}-\text{C}$ .
- d) Bandas, que pueden pertenecer a grupos éteres a  $1125$ ,  $1110$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$ .
- e) Bandas semejantes a las de trioxano a  $1170$ ,  $975$  y  $935 \text{ cm}^{-1}$ .
- f) Bandas semejantes a la de diclorometiléter  $1325 \text{ cm}^{-1}$

El análisis por R.M.N. de la disolución bencénica que contiene dicho producto, presenta además del pico del disolvente a  $\delta$   $7.2$  p.p.m. dos picos a  $\delta$   $5.0$  y  $5.4$  p.p.m. cuyas áreas guardan la relación  $1:2$ . Los espectros R.M.N. de trioxano y diclorometiléter (en benceno) están compuestos por un pico a  $\delta$   $5.0$  y  $5.8$  p.p.m. respectivamente. La ausencia de trioxano en la muestra problema está asegurada por la ausencia de bandas en el espectro I.R. situadas en la zona libre de interferencias,  $2780$ ,  $2860 \text{ cm}^{-1}$ .

Se puede admitir por tanto, que este compuesto tiene parte de su estructura semejante al trioxano, banda a  $1170 \text{ cm}^{-1}$ , y parte a la del diclorometiléter, bandas a  $1110$  y a  $1325 \text{ cm}^{-1}$ . (124).

Consultando el catálogo D.M.S. de espectros infrarrojos se ha comprobado que el espectro encontrado coincide con el perteneciente al bisclorometoximetano.

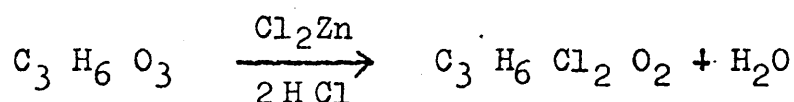


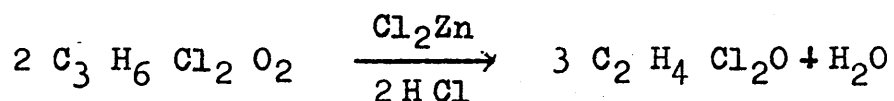
El bisclorometoximetano ha sido sintetizado por varios procedimientos. Descudé (118), haciendo reaccionar diclorometiléter con trioxano, lo obtuvo junto con cloro-metil-oxi-metiléter. Stapp (119-120) lo sintetizó a partir de p-formaldehído y cloruro de hidrógeno, empleando cloruro de alilo ó etileno como catalizador. Head (121) empleó para su formación un método semejante; los reactivos en este caso son p-formaldehído y cloruro de tionilo y el catalizador ácido sulfúrico.

La formula propuesta para el compuesto examinado se ha ratificado preparando la correspondiente sal de piridina, obteniéndose, según el método de Stapp (119), un sólido blanco de punto de fusión 168 °C.

No fue posible identificar el bisclorometoximetano por cromatografía con la columna de polifeniléter; por ello se empleó una columna de fenilsilicona cuyas características se señalan en el apartado 3.1.2.2.-

Para determinar la reacción de formación de bisclorometoximetano, se ha partido de una concentración de catalizador pequeña y se ha aumentado a los 15 minutos de operación. A partir de la adición de catalizador disminuye la cantidad de bisclorometoximetano, aumentando el diclorometiléter, lo que parece indicar que las reacciones de formación de ambos productos se dan en serie





## 5.2.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR.

Se han realizado ensayos a las temperaturas habituales 30°, 40°, y 50°C empleando como concentración de trioxano 0,66, 0,50 y 0,66 mol/l. respectivamente.

Las concentraciones de catalizador empleadas varían entre 12 y 24 g/l.

De los resultados obtenidos, figuras 5-3, 5-4 y 5-5 puede deducirse que al crecer la concentración de catalizador aumenta la velocidad de formación y el rendimiento final de diclorometiléter.

El cloruro de bencilo se forma únicamente a concentraciones de catalizador elevadas 24 gr/l y su rendimiento es tanto menor cuanto menor es la temperatura de operación.

La concentración de bisclorometoximetano formada en estos ensayos se mantiene constante a lo largo de los mismos, tendiendo en general a disminuir, cuando aumenta la concentración de catalizador, tabla 5-1.

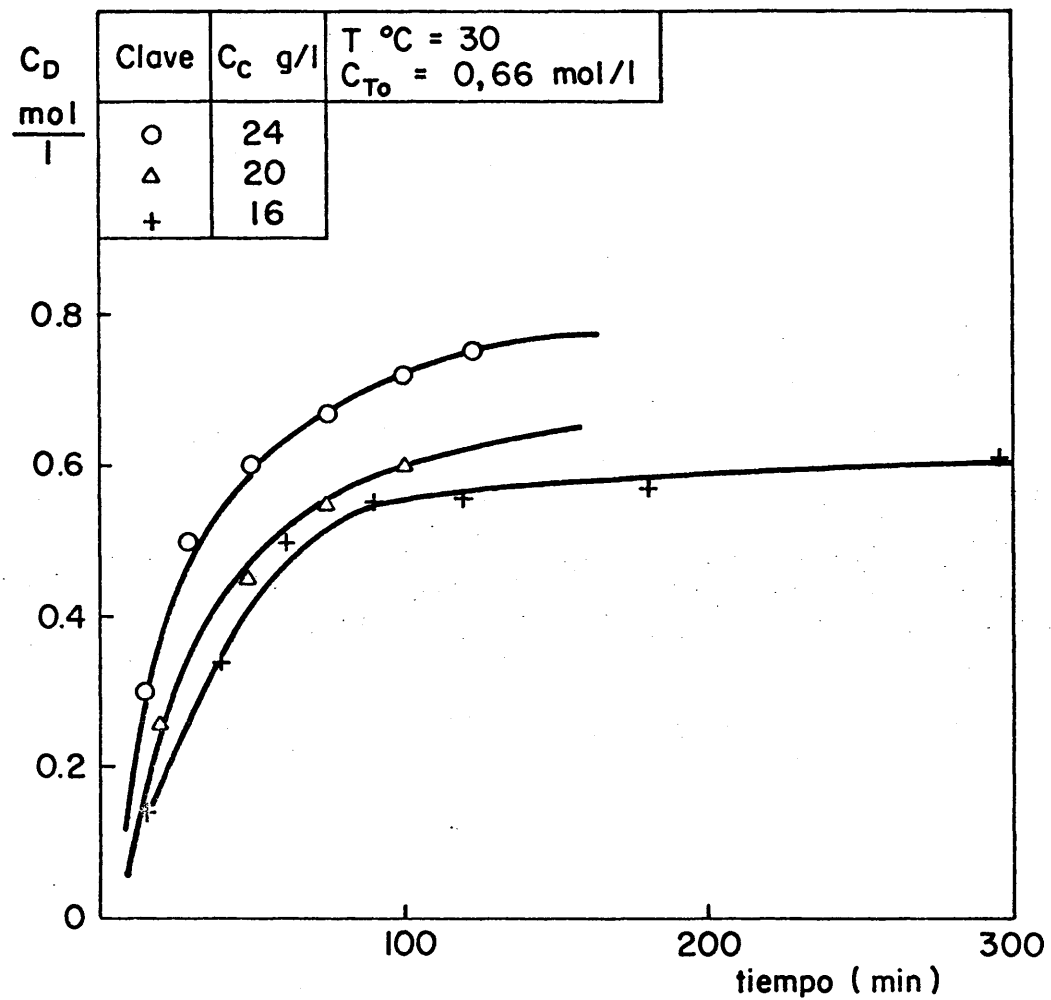


Fig. 5-3.- Concentración de diclorometileter v. s. tiempo

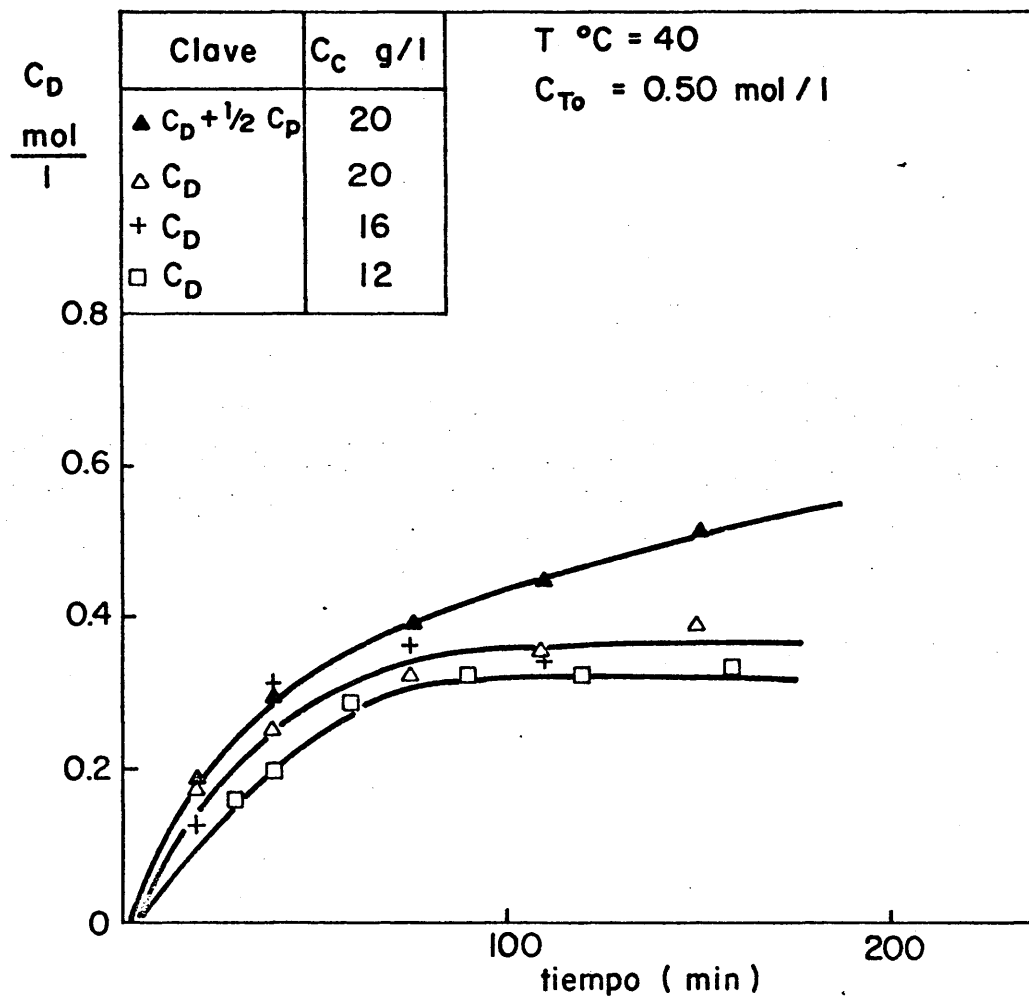


Fig. . 5-4.- Concentración de diclorometileter v.s. tiempo

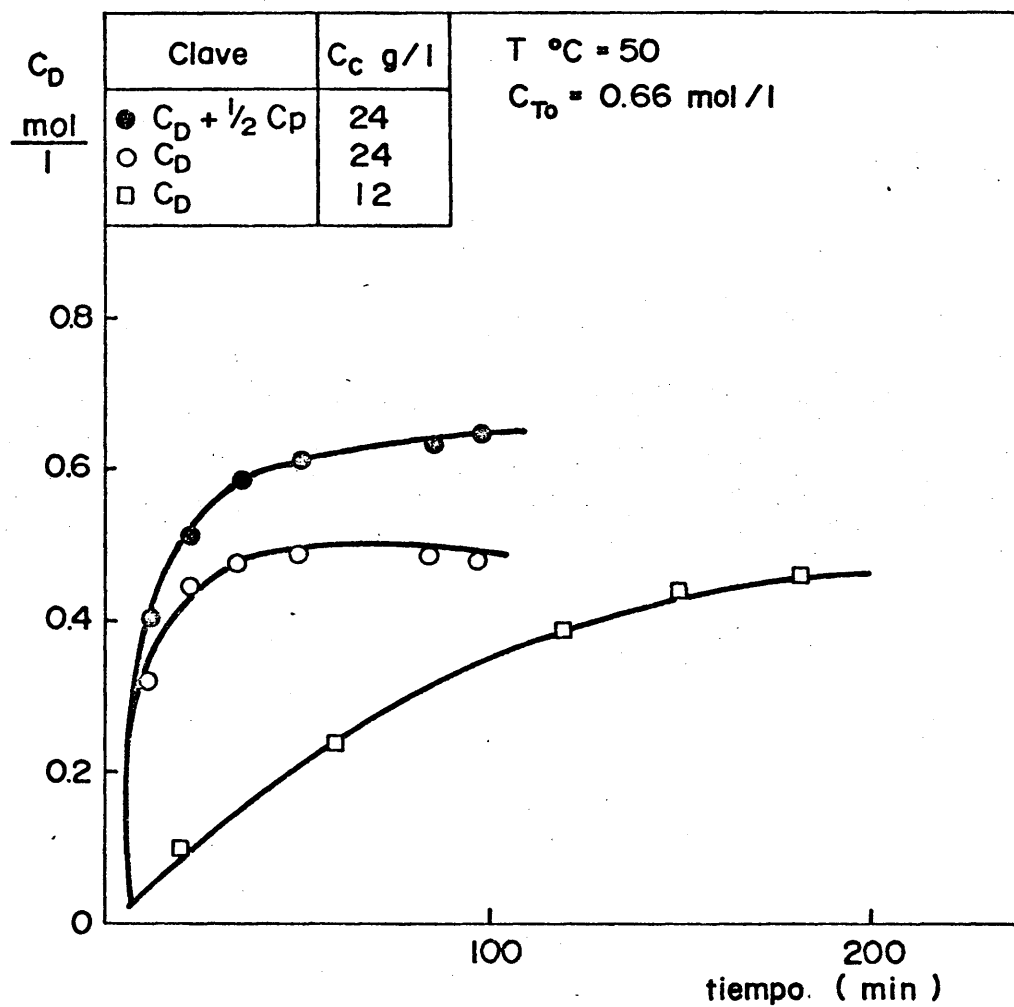


Fig. 5-5.- Concentración de diclorometileter v. s. tiempo

TABLA 5 - 1.- Concentración de bisclorometoximetano en los ensayos realizados con diversas concentraciones de catalizador.

$C_R$ mol/l	$C_C$ mol/l	Temp. °C
0.01 0.02 0.04	24 20 16	30°
0.01 0.03 0.05	20 16 12	40°
0.01 0.04	24 12	50°

5.3.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION INICIAL DE TRIOXANO.

Se han realizado experimentos con concentraciones de catalizador de 20, 16 y 12 g/l y temperaturas de 30°, 40° y 50°C. Los resultados se recogen en las figuras 5 - 6 a 5 - 9.

Como puede observarse, la concentración de diclorometiléter aumenta y el rendimiento disminuye, al aumentar la concentración de trioxano. El cloruro de bencilo se forma cuando la concentración de trioxano es baja y la temperatura elevada.



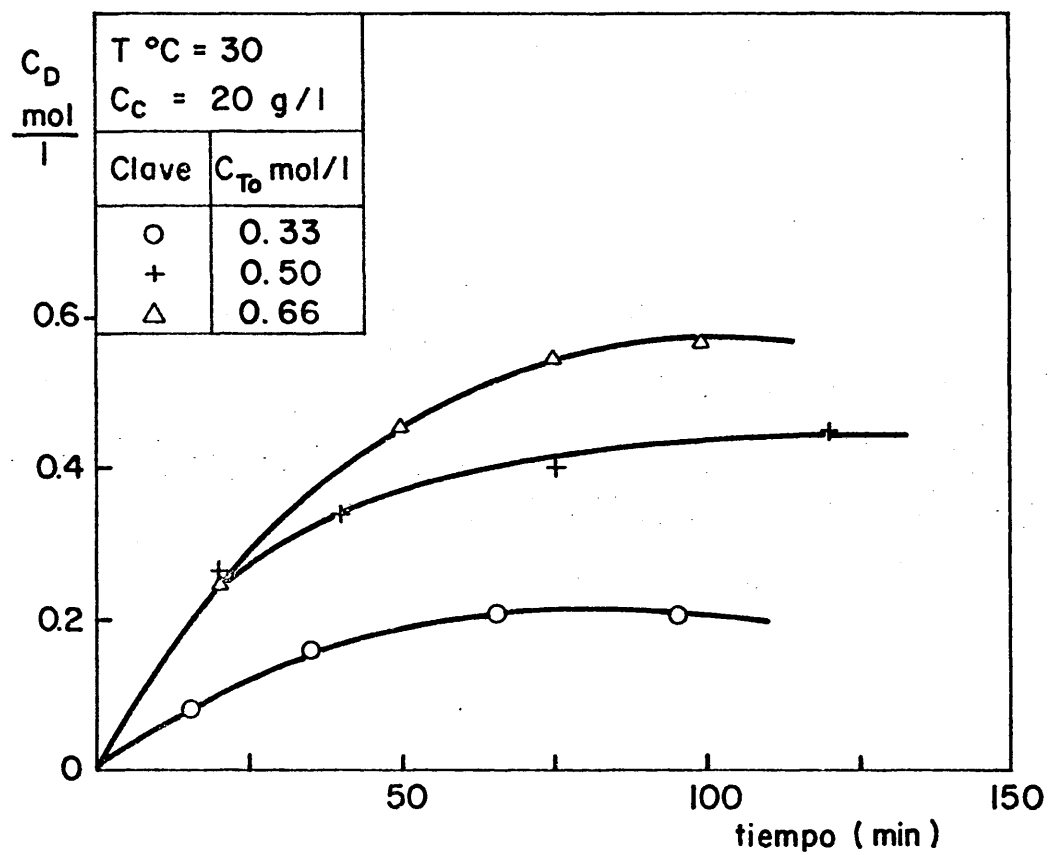


Fig. 5-6.- Concentración de diclorometileter v. s. tiempo

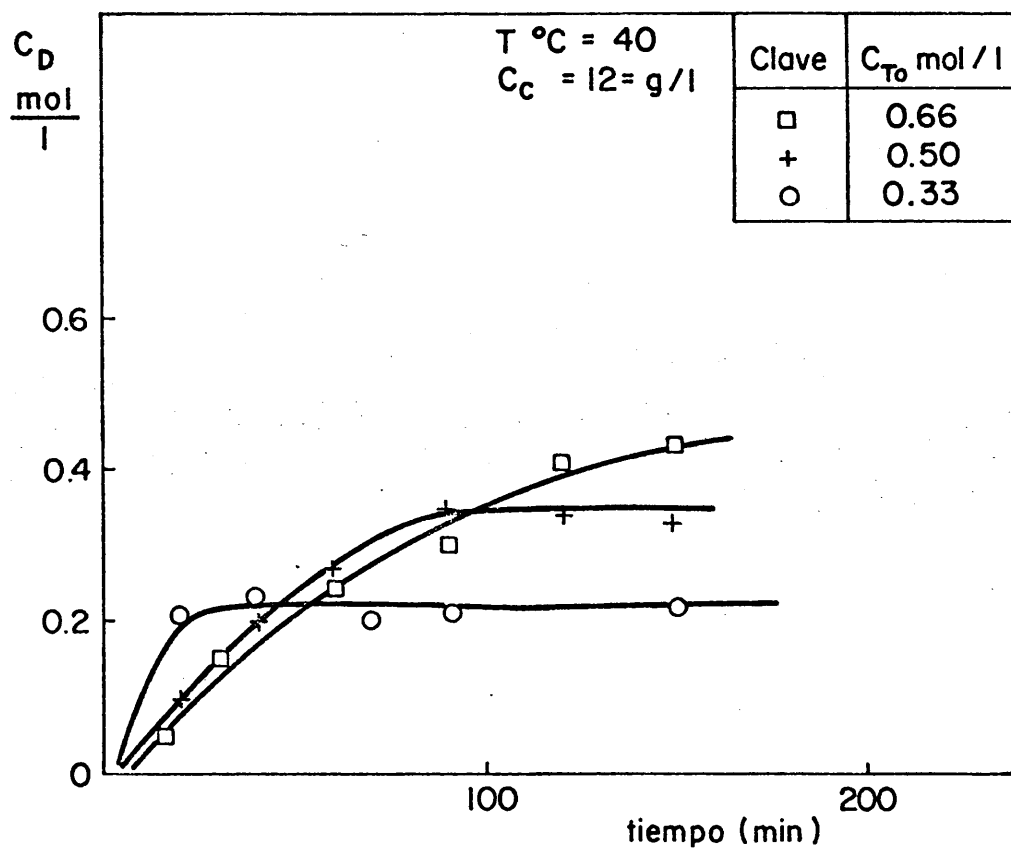


Fig. 5 - 7 .- Concentración de diclorometileter v.s. tiempo

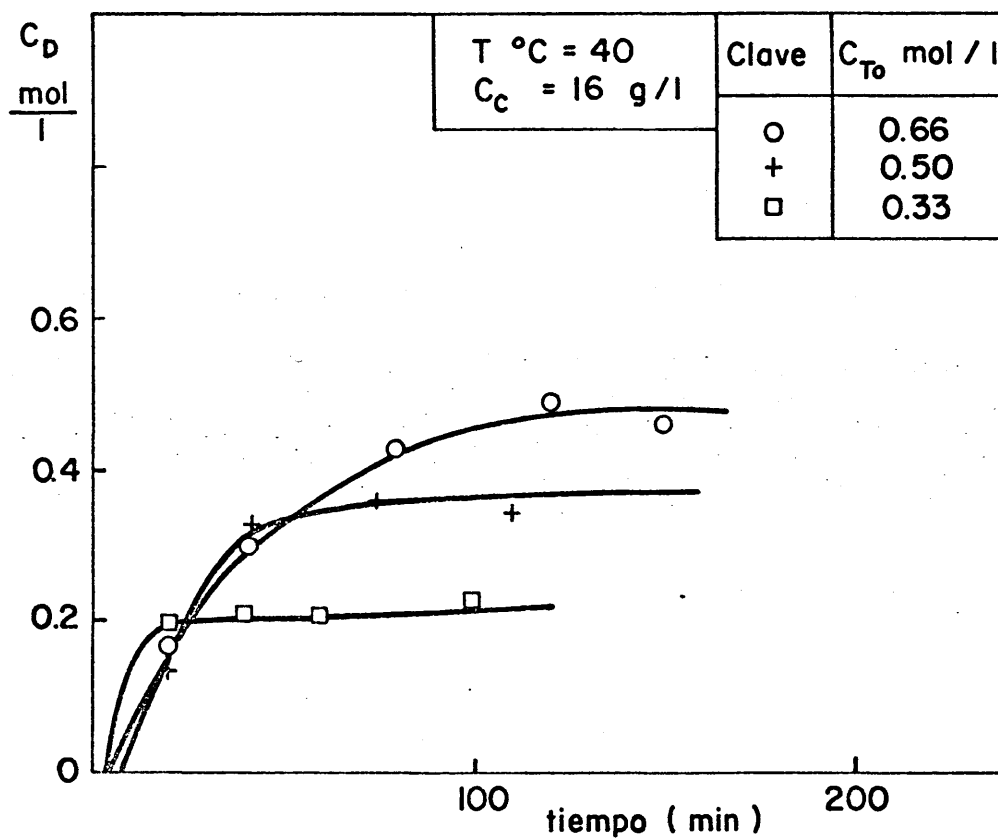


Fig. 5-8 .- Representación de la concentración de dicloro metileter v. s tiempo.

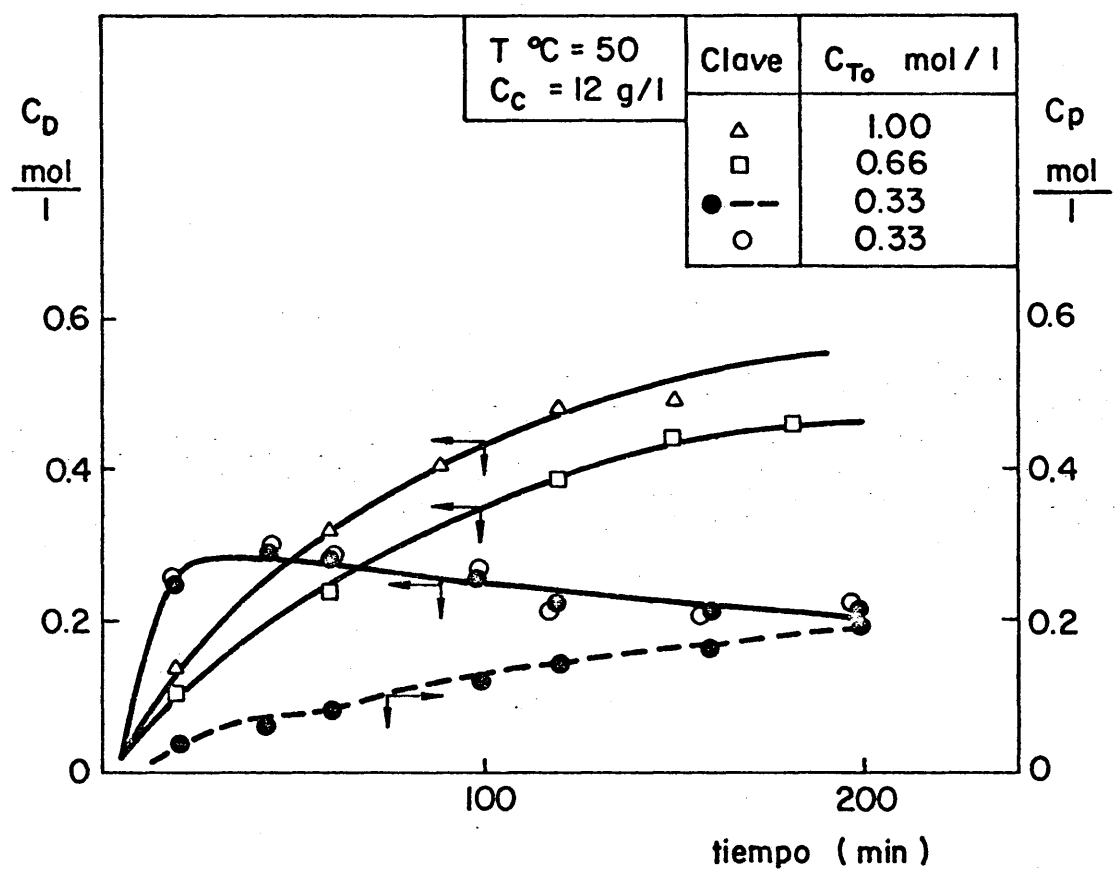


Fig. 5-9.- Concentración de diclorometileno y cloruro de bencilo v. s. tiempo.

El bisclorometoximetano se mantiene en concentraciones constantes en cada ensayo siendo, tanto menores cuanto menor es la concentración inicial de trioxano, tabla 5-2.

TABLA 5-2.- Concentración de bisclorometoximetano en los ensayos realizados a diferentes concentraciones iniciales de trioxano.

$C_R$ mol/l	$C_{AO}$ mol/l	$C_C$ g/l	Temperatura °C
0.05 0.03 0.01	0.66 0.50 0.33	20	30°
0.05 0.02 0.01	0.66 0.50 0.33	16	40°
0.10 0.06 0.01	0.66 0.50 0.33	12	40°
0.12 0.06 0.01	1.00 0.66 0.33	12	50°

#### 5.4.- INFLUENCIA DE LA ADICION DE AGUA AL MEDIO DE REACCION.

Se ha estudiado el efecto del agua sobre la formación del diclorometiléter en una serie de ensayos en que se ha variado su concentración al comienzo del experi-

mento entre 0 y 20  $\text{cm}^3/\text{l}$ . empleando concentraciones de trioxano de 0.66, 0.50 y 0.66  $\text{mol}/\text{l}$  y de catalizador 24, 20 y 24  $\text{g}/\text{l}$  para los ensayos realizados a 30°, 40° y 50°C respectivamente.

Se han representado en las figuras 5 - 10, 5 - 11, y 5 - 12 las concentraciones de diclorometiléter y cloruro de bencilo obtenidas frente el tiempo. La concentración de bisclorometoximetano, se mantiene constante a lo largo de cada ensayo, Tabla 5 - 3; los valores superiores se dan para las mayores concentraciones de agua.

TABLA 5 - 3.- Concentración de bisclorometoximetano en los ensayos realizados con diversas cantidades de agua presentes al comienzo del ensayo.

$C_R$ mol / l	$C_A^0$ $\text{cm}^3 / \text{l}$	Temperatura °C
0.01 0.06 0.10	0.0 10 20	30 °C
0.02 0.06 0.10	0.0 10 20	40 °C
0.01 0.05 0.08	0.0 10 20	50 °C

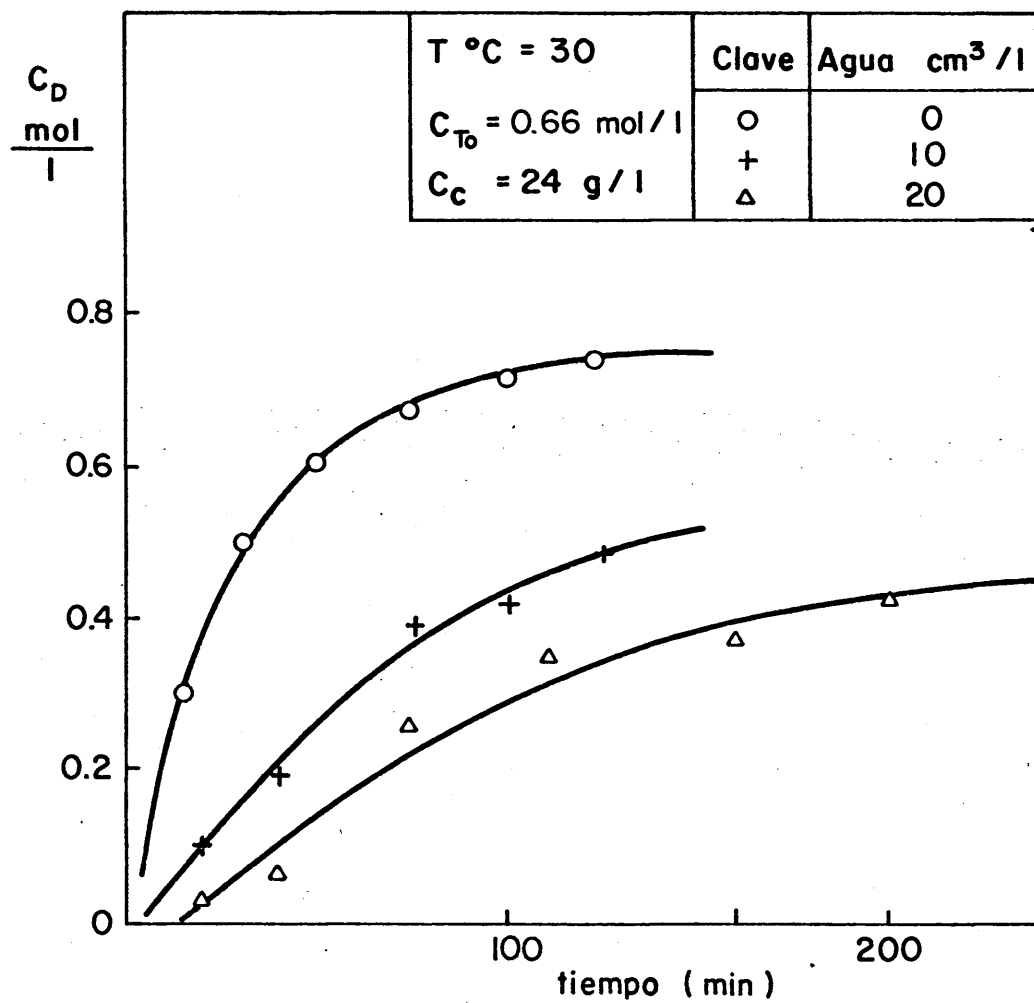


Fig. 5-10.- Concentración de diclorometileter v.s. tiempo.

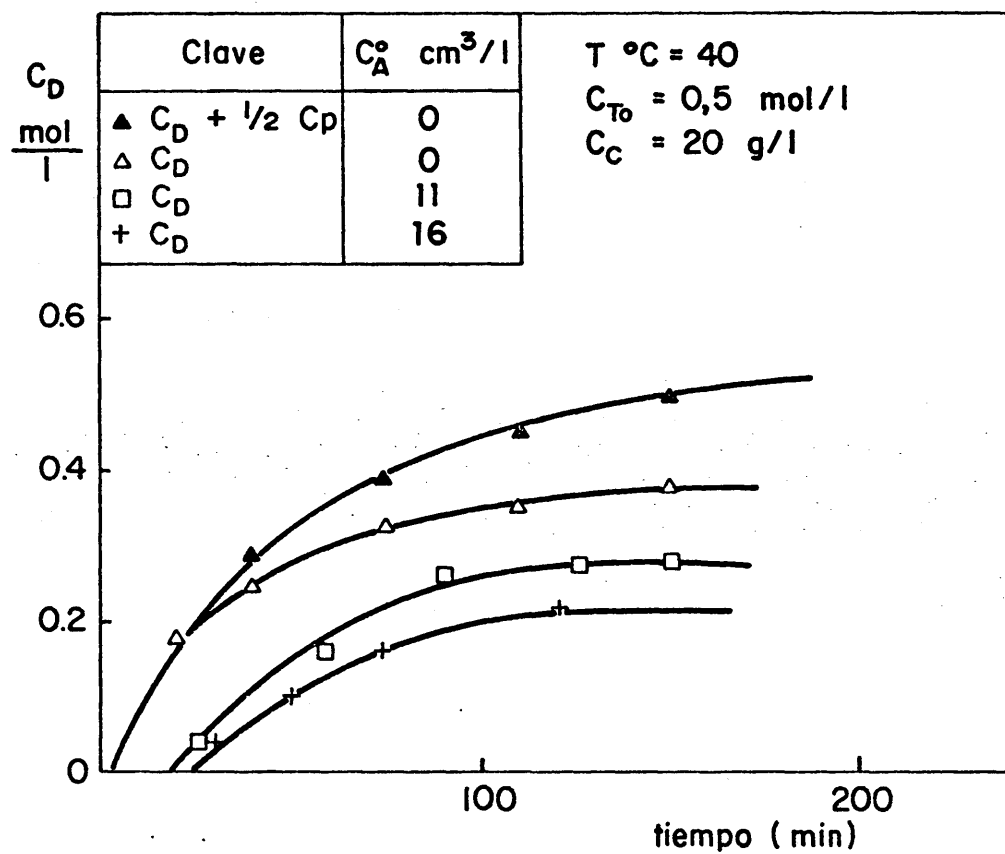


Fig. 5-11 .- Concentración de diclorometileter v.s. tiempo.



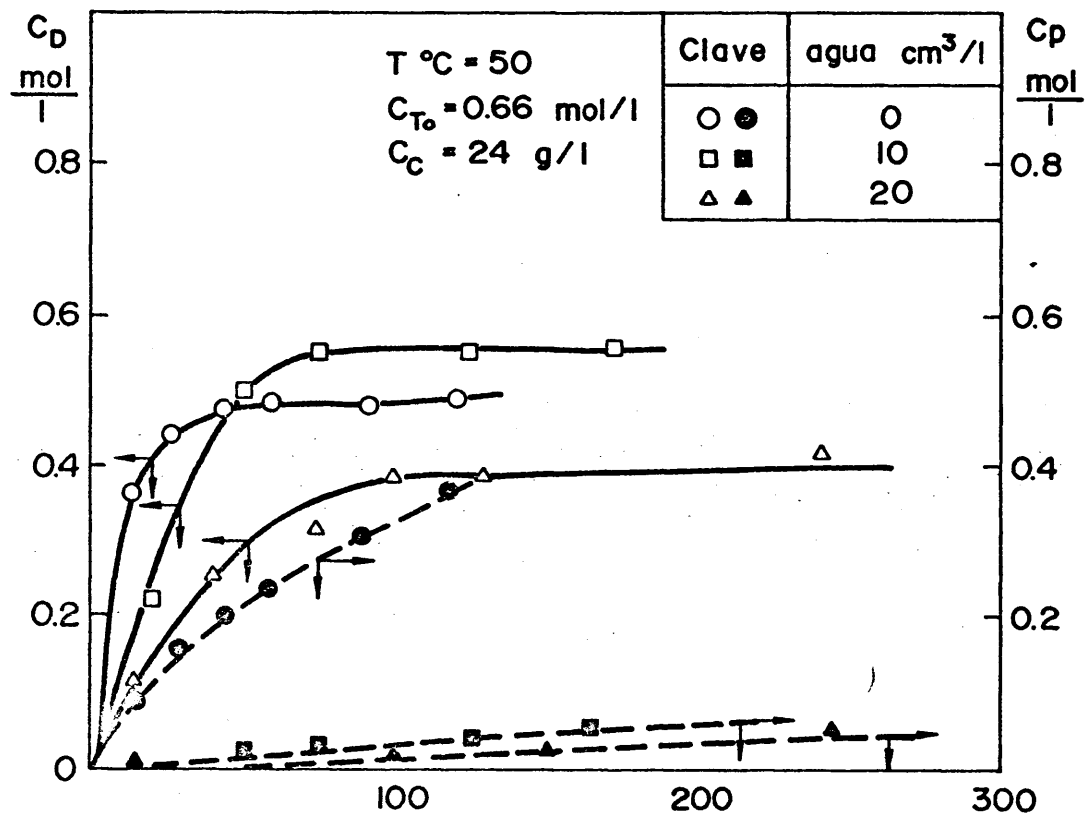


Fig. 5-12.- Concentración de diclorometileter y cloruro de ben. cilo v.s. tiempo.

De estos resultados se deduce que el agua ejerce un efecto desactivante menor que en la síntesis del cloruro de bencilo, ya que, para una reacción molar agua/catalizador, que no permite la formación del cloruro de bencilo, se llega a conversiones del 50 % para el diclorometiléter.

#### 5.5.- Influencia del diclorometiléter en la reacción.

En los experimentos realizados para el estudio cinético del diclorometiléter no se obtuvieron rendimientos unidad, lo que podría deberse a que su formación se realice de modo reversible. Se realizaron dos experimentos en igualdad de condiciones introduciendo en el segundo una cierta cantidad de diclorometiléter al comienzo del ensayo.

Las condiciones de los ensayos fueron:

Concentración de catalizador: .....	16 g/l
Concentración inicial de trioxano: .....	0.66 mol/l
Concentración inicial de diclorometiléter	
1º ensayo: .....	0.0 mol/l
2º ensayo: .....	0.43 mol/l

Los resultados se representan en la figura 5 - 13. La concentración de bisclorometoximetano alcanzada y mantenida durante cada ensayo fue de 0.06 y 0.02 mol/l respectivamente.

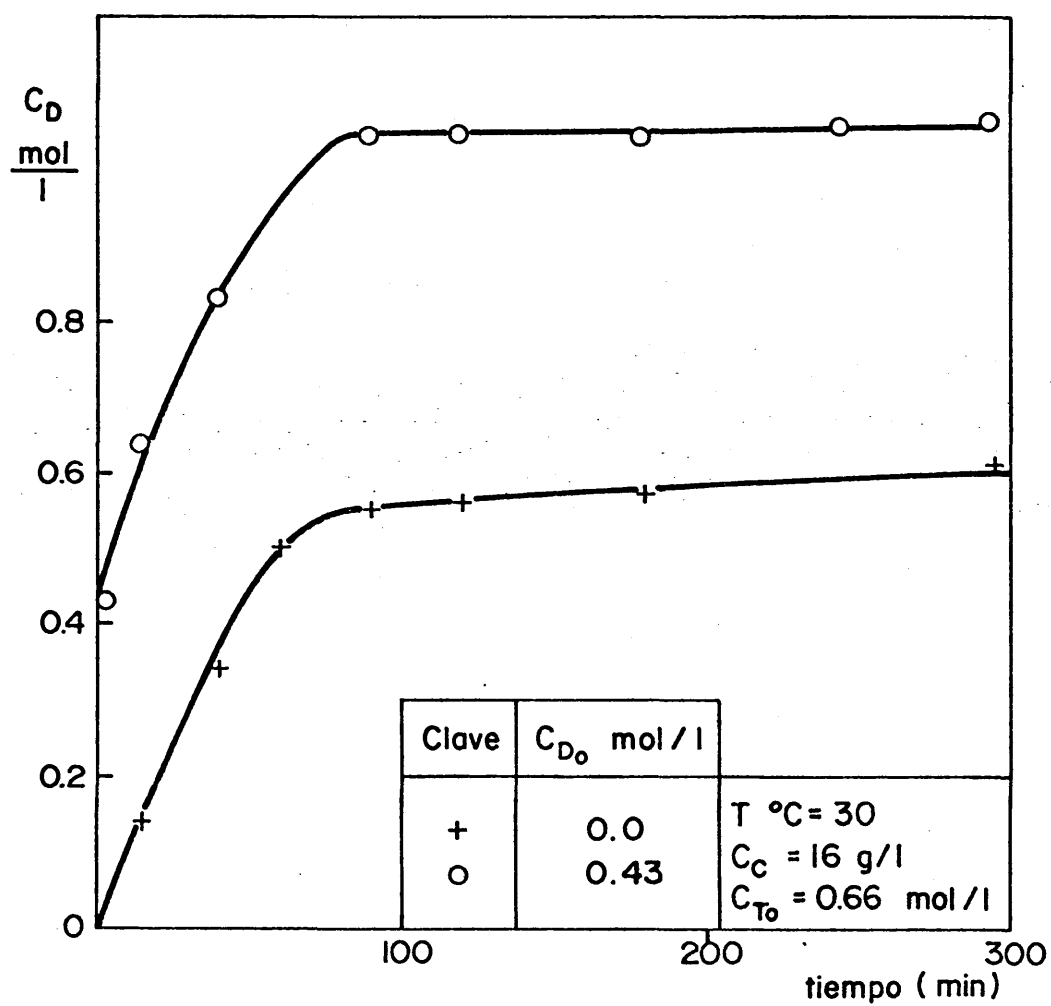


Fig. 5-13 .- Concentración de diclorometileter v.s. tiempo

Puede observarse en la figura 5 - 13 que el rendimiento en diclorometiléter es semejante para el primer y segundo experimento, lo que demuestra que la presencia de diclorometiléter no modifica la reacción.

5.6.- Formación del cloruro de bencilo a partir de diclorometiléter.

Como los resultados en los ensayos descritos en el apartado 5.5., en que no se formó cloruro de bencilo en el comienzo de los mismos a pesar de existir diclorometiléter y catalizador seco, están en aparente contradicción con los anteriores, apartado 4.2.4.-, es necesario conocer la causa de esta discrepancia.

Se realizó un ensayo, partiendo de diclorometiléter como único reactivo, en condiciones similares a las empleadas en el apartado 5.5.

Los resultados obtenidos muestran la existencia de un periodo de inducción muy prolongado, 50 minutos, a partir del cual la formación de cloruro de bencilo es lineal con el tiempo, lo que hace suponer que la cinética es de orden cero.

El periodo de inducción puede deberse a la ausencia de agua, necesaria para la existencia de protones que actúen sobre el diclorometiléter o para la estabilización del catión hidroximetilo. Se realizó un ensayo, en las mismas condiciones que el anterior, pero introduciendo una

pequeña cantidad de agua que no desactiva por completo al catalizador  $6 \text{ cm}^3/\text{l}$ , desapareciendo el periodo de inducción y manteniéndose la relación lineal entre la concentración de cloruro de bencilo y el tiempo durante los 100 minutos del ensayo, aunque la velocidad de formación es menor.

## 6. DETERMINACION DE LAS ECUACIONES CINETICAS.

### 6.1.- FORMACION DE DICLOROMETILETER.

Según los resultados experimentales, la concentración de bisclorometoximetano se mantiene constante y baja en cada ensayo, por lo que puede aplicarse la aproximación al estado estacionario.

De acuerdo con el modelo potencial, la velocidad de reacción vendrá dada por la ecuación:

$$\frac{d C_{DT}}{dt} = k_D a C_C^{n_2} C_T^{n_1} \quad (23)$$

Donde  $a$  es una función que expresa la actividad del catalizador

$$a = \frac{C_{AMD} - C_A}{C_{AMD}} \quad (24)$$

La cantidad de agua que impide la acción del catalizador ( $C_{AMD}$ ) viene dada por la expresión:

$$C_{AMD} = A + B C_{TM} \quad (25)$$

en la que  $A$  y  $B$  son constantes que dependen de la temperatura y de la concentración de catalizador (figura 6 - 1).

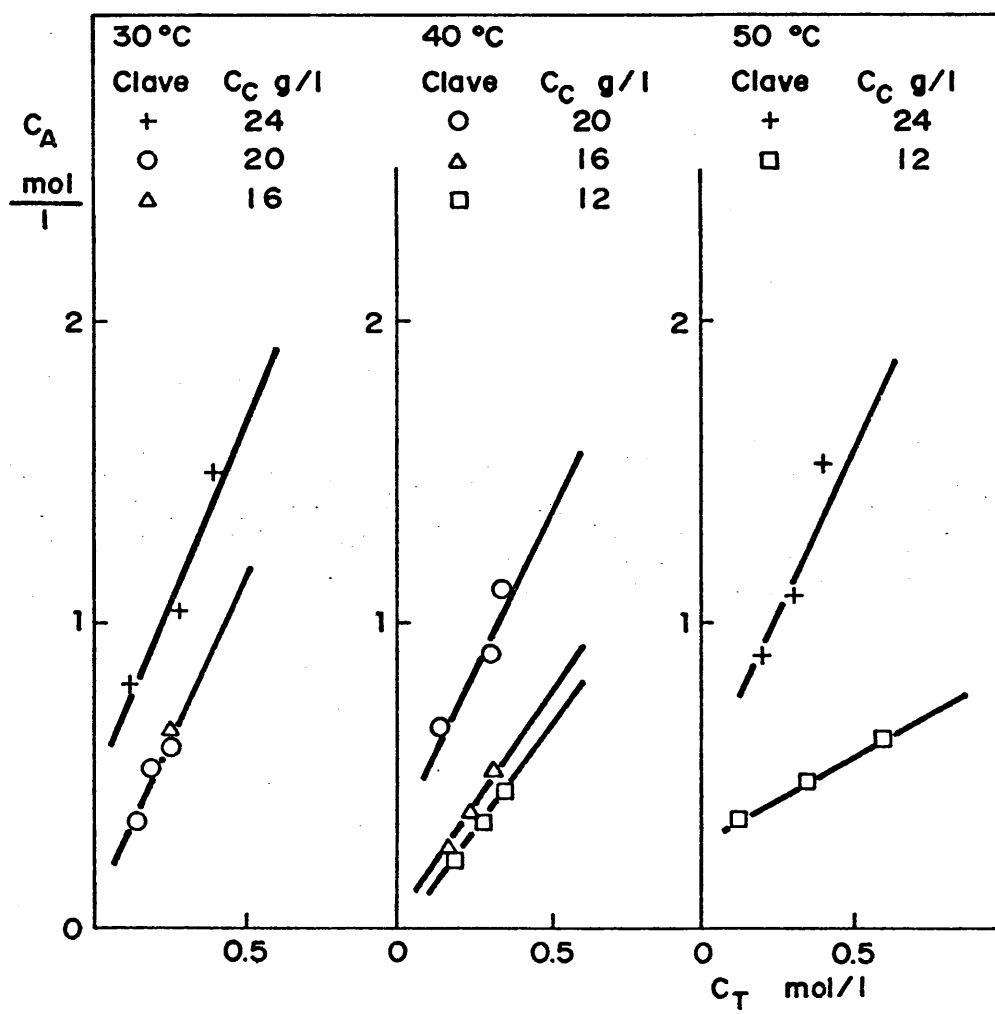


Fig. 6-1.- Representación de la concentración final de agua en el medio de reacción v.s. concentración final de trioxano.

Sustituyendo 24 en 23 se obtiene:

$$\frac{d C_{DT}}{dt} = k_D C_C^{n_2} C_T^{n_1} \frac{C_{AMD} - C_A}{C_{AMD}} \quad (26)$$

Las concentraciones de diclorometiléter y de cloruro de bencilo ( $C_D$  y  $C_P$ ) se conocen por análisis y la de trioxano y agua se calculan mediante los balances molares:

$$C_{DT} = C_D + 1/2 C_P \quad (27)$$

$$C_T = C_{T0} - 2/3 C_{DT} \quad (28)$$

$$C_A = C_A^0 + C_D + C_P + C_R \quad (29)$$

donde se ha supuesto que la concentración del fragmento de un carbono en fase acuosa es despreciable.

Un ajuste por mínimos cuadrados de

$$\int_0^{C_{DT}} \frac{\frac{d C_{DT}}{C_{AMD} - C_A} C_T^{n_1}}{C_{AMD}} = k_D C_C^{n_2} t \quad (30)$$

en ensayos realizados a concentración de catalizador y temperatura constante, debe conducir a ecuaciones de primer grado, cuya pendiente es  $k_D C_C^{n_2}$  y de término independiente nulo. Se ha comprobado que la ecuación 30 se cumple cuando el valor de  $n_1$  es 1 (tabla 6-1).

A partir de las pendientes ( $K_D C_C^{n_2}$ ) y de las respectivas concentraciones de catalizador ( $C_C$ ) figura 6-2,



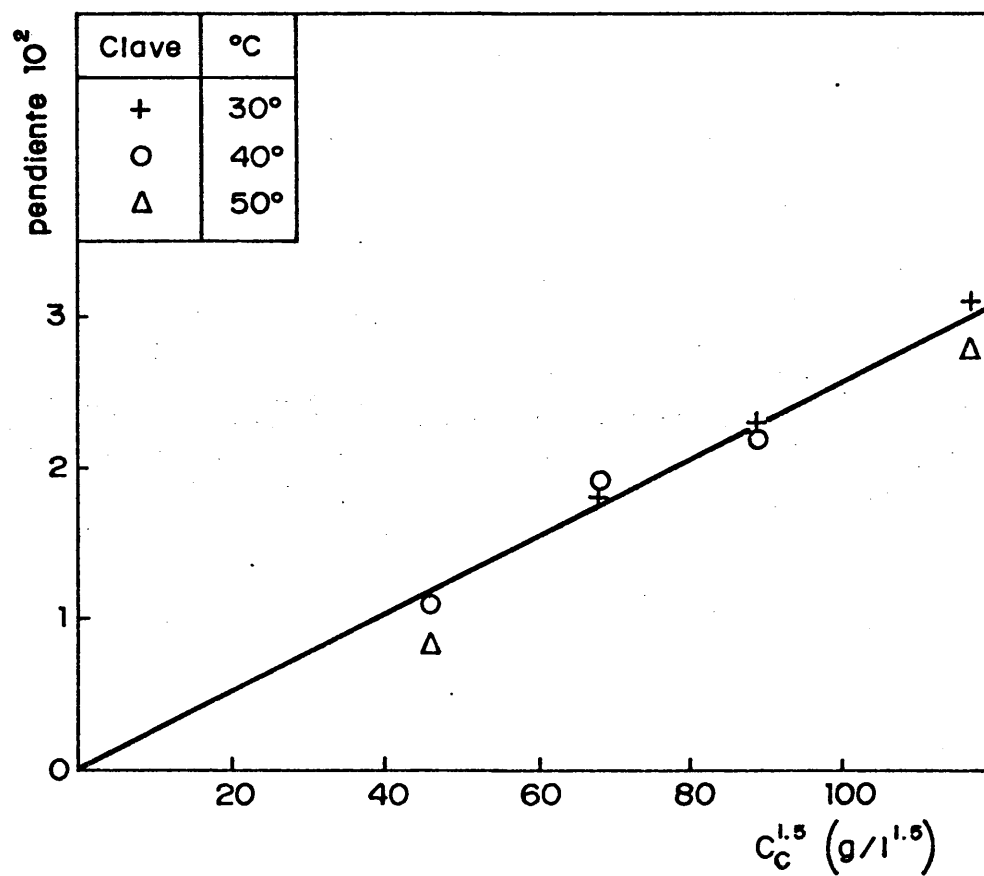


Fig. 6-2.- Determinación de la constante específica de velocidad en la formación del diclorometileter.

TABLA 6 - 1. Valores de las pendientes y de los coeficientes de correlación de las rectas obtenidas al ajustar los datos experimentales a la ecuación 30, para orden uno en el reactivo.

Temperatura °C	C <sub>C</sub> g/l	Pendiente min <sup>-1</sup>	Coeficiente de correlación.
30°	24	0.031	0.969
"	20	0.023	0.979
"	16	0.018	0.955
40°	20	0.022	0.992
"	16	0.019	0.996
"	12	0.011	0.965
50°	24	0.028	0.979
"	12	0.0085	0.946

se obtiene el valor de la constante específica de velocidad que resulta ser el mismo para las tres temperaturas:

$$K_D = 2.55 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} (1/g \text{ cat})$$

Para  $n_2$  se obtiene el valor de 1.5.

El hecho de que se obtenga un único valor para la constante específica de velocidad y de que el orden respecto a la concentración de catalizador no sea un número entero, podría ser debido a que la constante de velocidad engloba dos constantes, correspondientes a una reacción catalizada por  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  y a otra no catalizada

$$k_D C_C^{1.5} = k_H' + k_C' C_C^2 \quad (31)$$

Representando las pendientes, tabla 6 - 1, frente al cuadrado de la concentración de catalizador correspondiente, figura 6 - 3, se obtiene el resultado esperado. En la tabla 6 - 2, se dan los valores de cada una de las constantes.

Por tanto, la ecuación cinética empírica de formación del diclorometiléter será:

$$\frac{d C_{DT}}{dt} = (k_H' + k_C' C_C^2) C_T \frac{C_{AMD} - C_A}{C_{AMD}} \quad (32)$$

TABLA 6 - 2. Valores de las constantes específicas de velocidad, correspondientes a las reacciones de formación del diclorometiléter catalizada por  $Cl_2Zn$  y no catalizada.

Temperatura °C	$k_C' 10^5$ min <sup>-1</sup> l <sup>2</sup> g <sup>-2</sup> cat	$k_H' 10^3$ min <sup>-1</sup>
30°	4.08	7.24
40°	4.27	5.90
50°	4.51	2.00

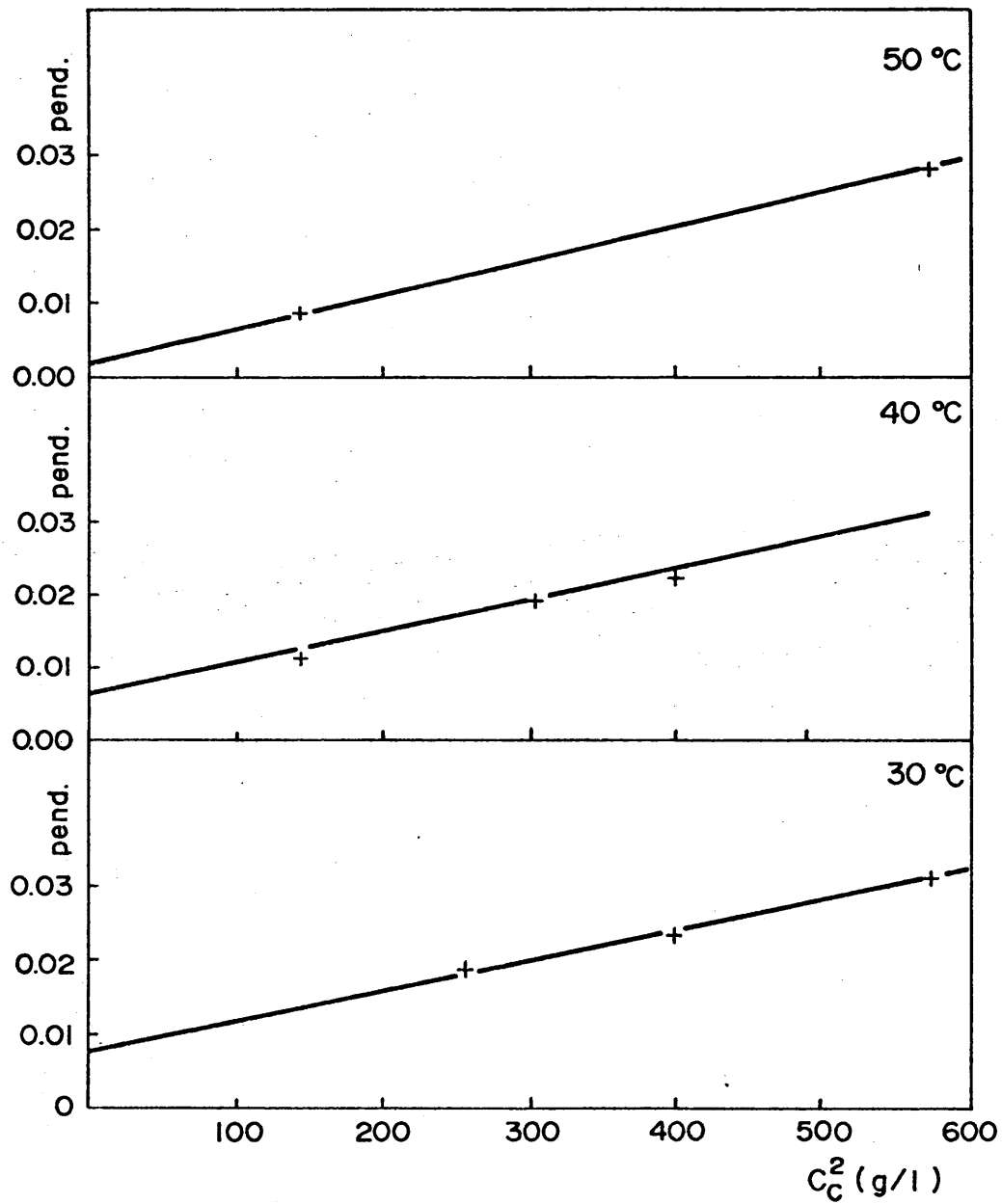


Fig. 6-3.- Representación de las pendientes dadas en la tabla 6-1 frente a  $C_C^2$ .

$$\text{pendiente} = k'_H + k'_C C_C^2$$

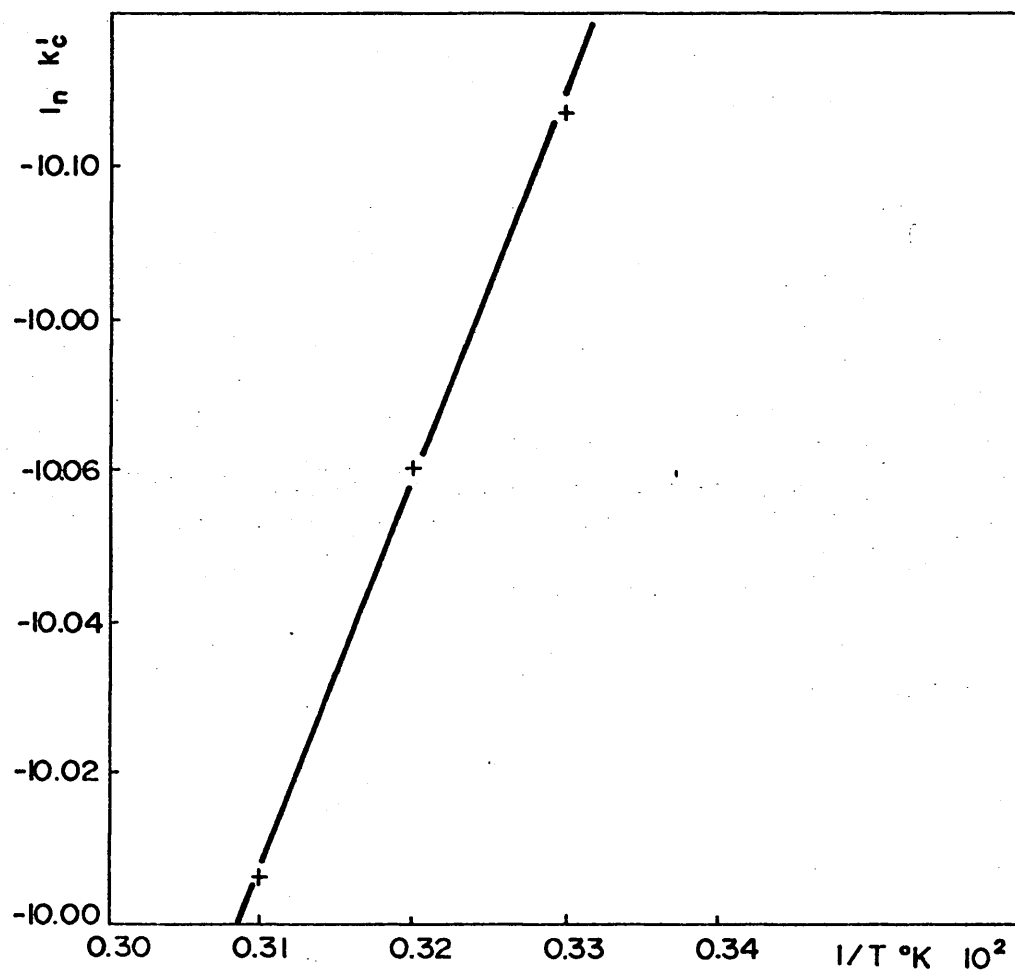


Fig. 6-4 .— Representación del logaritmo neperiano de la constante específica de velocidad  $k'_c$  v.s.  $1/T$ .

De la figura 6-4, se ha obtenido una energía de activación de 1.0 Kcal/mol y una constante preexponencial de  $2.15 \cdot 10^{-4} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{g}^{-2} \cdot \text{cat.}$  correspondiente a la ecuación cinética de la reacción catalizada por  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ .

Las constantes que se obtienen para la reacción no catalizada disminuyen con la temperatura, lo que hace suponer que engloban la concentración de cloruro de hidrógeno junto con la constante específica de velocidad.

#### 6.2.- FORMACION DEL CLORURO DE BENCILO.

Según los resultados obtenidos en el apartado

4.6.2.- la ecuación cinética de formación del cloruro de bencilo, vendrá dada por:

$$\frac{d C_P}{dt} = k_P C_C^{n_2} C_D^{n_1} \frac{C_{AMP} - C_A}{C_{AMP}} \quad (33)$$

Se ha calculado, mediante la ecuación cinética de formación del diclorometiléter, la concentración de este compuesto en los ensayos realizados para el estudio del cloruro de bencilo. Una vez realizado este cálculo, para comprobar si las concentraciones obtenidas por extrapolación son correctas, se repitieron tres ensayos, en condiciones extremas analizando el diclorometiléter y el bisclorometoximetano juntamente con el cloruro de bencilo. La diferencia entre los valores calculados y experimentales está dentro de los errores analíticos, por lo que no fue necesario repetir los ensayos realizados.

Los valores de  $C_{AMP}$  se han calculado a partir de la composición de la mezcla de reacción, encontrándose que

$$C_{AMP} = \text{cte } C_C$$

siendo la constante de proporcionalidad 0.035, 0.044 y 0.049 mol de agua/g catalizador para las temperaturas de 30°, 40°, y 50°C respectivamente.

Como era de esperar estos valores son ligeramente inferiores a los calculados, apartado 4.5.1., a partir del volumen de la fase acuosa formada en la reacción.

Integrando la ecuación 33:

$$\int_0^{C_P} \frac{d C_P}{\frac{C_{AMP} - C_A}{C_{AMP}} C_D^{n_1}} = k_P C_C^{n_2} t \quad (34)$$

Sustituyendo en la ecuación 34 los resultados experimentales, (figuras 4-2, 4-3, 4-5, y 4-7 a 4-13) y aplicando el método de mínimos cuadrados, se obtiene linealidad únicamente cuando  $n_1 = 0$ , tabla 6-3.

Las pendientes de las rectas se corresponden con el producto de la constante de velocidad por la concentración de catalizador elevada a un exponente.

$$\text{pendiente} = K_P C_C^{n_2} \quad (35)$$

TABLA 6 - 3.- Valores de las pendientes y de los coeficientes de correlación de las rectas obtenidas al ajustar los datos experimentales a la ecuación 32, para orden cero en el reactivo.

Temperatura °C	C <sub>C</sub> g/l	C <sub>AMP</sub> mol/l	Pendiente l mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	Coeficiente de correlacion
30°	24	0.7	0.0074	0.987
	32	1.1	0.0075	0.968
	42	1.1	0.012	0.982
40°	24	0.9	0.012	0.969
	32	1.3	0.012	0.989
	40	1.8	0.018	0.923
50°	24	1.0	0.016	0.988
	32	1.7	0.016	0.976
	40	1.9	0.021	0.955

Para hallar los valores de la constante de velocidad y del exponente que afecta a la concentración de catalizador se ha supuesto una ecuación de primer grado para cada temperatura. El resultado, obtenido por mínimos cuadrados, se da en la tabla 6 - 4 y en la figura 6 - 5.

Con ello se ha comprobado que el valor del exponente de la concentración de catalizador,  $n_2$ , es la unidad, es decir, la reacción de formación del cloruro de bencilo tiene una cinética de orden 1 respecto a la concentración del catalizador.



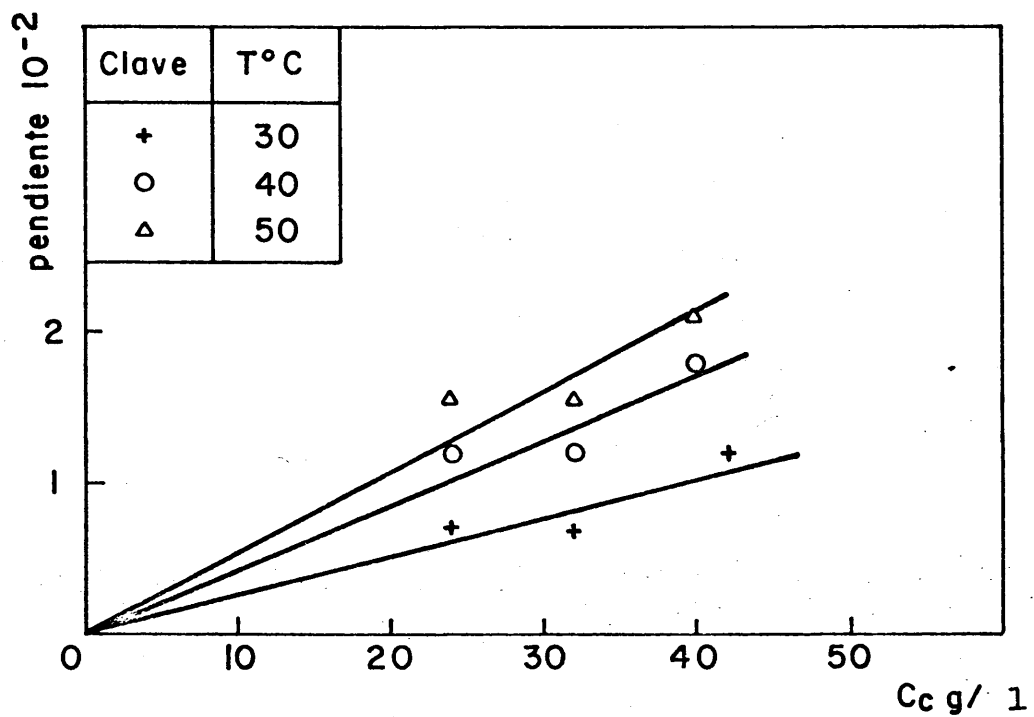


Fig.6 -5 .- Deducción de la constante específica Kp de la ecuación cinética de formación del cloruro de bencilo.

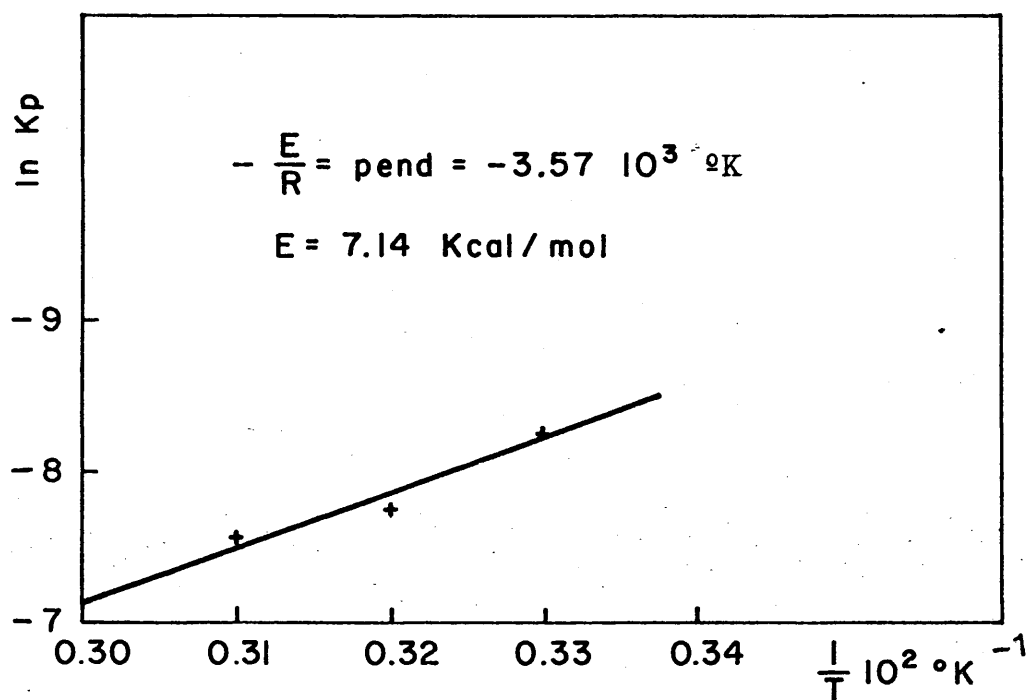


Fig. 6 - 6 .- Representación del ln. de la constante específica de velocidad Kp vs 1/T Deducción de la energía de activación.

TABLA 6 - 4.- Constantes específicas de velocidad. Pendientes de las rectas de la figura 6.5.

Temperatura °C	Pendiente $k_P \cdot 10^3 \text{ min}^{-1} (\text{mol} / \text{g cat})$	Coefficiente de correlación.
30°	0.267	0.984
40°	0.431	0.987
50°	0.529	0.986

Sustituyendo en la ecuación 33 los valores de los exponentes, la ecuación de velocidad toma la forma:

$$\frac{d C_P}{dt} = k_P C_C \frac{C_{AMP} - C_A}{C_{AMP}} \quad (36)$$

De la figura 6 - 6 se ha obtenido una energía de activación:

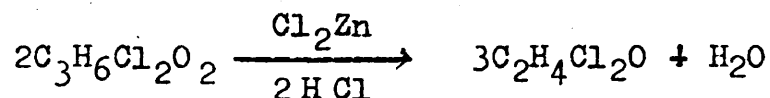
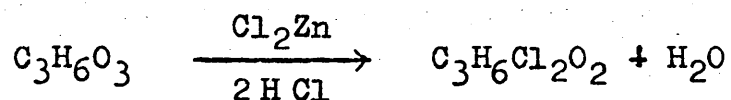
$$E = 7.14 \text{ K cal/mol}$$

y una constante preexponencial  $K_0 = 35.4 \cdot (\text{min}^{-1}(\text{mol/g cat}))$

## 7.- MECANISMO DE LA CLOROMETILACION.

### 7.1.- DETERMINACION DE LA FASE DONDE SE PRODUCEN LAS REACCIONES.

Las reacciones que tienen lugar a partir del trioxano para producir diclorometiléter, según los productos analizados son:



Al comienzo de los ensayos el catalizador se encuentra disperso en el benceno, pero a medida que trans-curren se forma agua, por lo que la reacción puede tener lugar en cualquiera de ambas fases.

Se han preparado diversas mezclas de benceno, agua, catalizador y trioxano, midiendo cuantitativamente por espectroscopía I. R. la concentración de trioxano en la fase bencénica. Los resultados obtenidos, Tabla 7 - 1, indican que el trioxano se disuelve en la fase acuosa por acción del catalizador y que el reparto entre ambas fases

no es proporcional a la razón entre los volúmenes de ambos disolventes, (leyes de Nernst y Hand) sino más bien a la concentración de catalizador disuelto en la fase acuosa.

Se han encontrado estos mismos resultados cuando se borbotea cloruro de hidrógeno a través de las mezclas. Se operó a 10 °C para evitar una conversión importante de trioxano, puesto que se encontraban presentes todos los reactivos.

Por consiguiente, durante la reacción, el trioxano está repartido entre las fases acuosa (que contiene catalizador) y bencénica.

TABLA 7 - 1.- Reparto del trioxano entre la fases acuosa y bencénica. Mezclas, benceno, agua, catalizador y trioxano.

$C_T$ mol / l	$Cl_2Zn$ g/l	$H_2O$ cm <sup>3</sup> / l	$C_{Tb}$ mol / l	% Trioxano fase acuosa
0.31	20	8	0.20	35
0.30	24	8	0.18	40
0.39	24	16	0.20	50
0.41	24	40	0.20	50
0.90	24	8	0.55	40
0.33	32	20	0.14	57
0.40	42	40	0.09	77
0.33	46	20	0.07	79
0.25	14	---	0.22	---
0.92	20	---	0.90	---
0.30	24	---	0.25	---
0.92	32	---	0.95	---
0.22	42	---	0.25	---

Si la reacción del trioxano con HCl tiene lugar en la fase bencénica, al borbotear cloruro de hidrógeno en una disolución de trioxano en benceno se formará diclorometiléter sin necesidad de catalizador, ya que, en reacción se encuentra disuelto en el agua formada. El análisis de las muestras por espectroscopía I.R. puso de manifiesto que al cabo de una hora aparece una banda a  $3420\text{ cm}^{-1}$ , que en ausencia de humedad, se puede distribuir a un complejo trioxano-HCl (122). Después de seis horas se obtienen las bandas de bisclorometoximetano y a las 24 horas se forma p-formaldehído. De estos resultados se deduce que la formación de bisclorometoximetano tiene lugar en la fase acuosa. Como no se dispone de bisclorometoximetano comercial, fué necesario obtenerlo por reacción entre trioxano y cloruro de hidrógeno en fase acuosa figura 7-1 y extraerlo con tetracloruro de carbono. Una vez comprobada su pureza se hizo reaccionar en fase orgánica con y sin catalizador encontrándose que únicamente en presencia de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  se forma diclorometiléter. Dadas las bajas concentraciones de bisclorometoximetano existentes en la fase bencénica para las condiciones empleadas en los estudios cinéticos, puede afirmarse que el diclorometiléter se forma también en la fase acuosa.

El diclorometiléter es insoluble en agua pero se disuelve lentamente en ácido clorhídrico, aumentando la velocidad de disolución al añadir  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ . Extrayendo con tetracloruro de carbono se obtiene diclorometiléter y bisclorome-

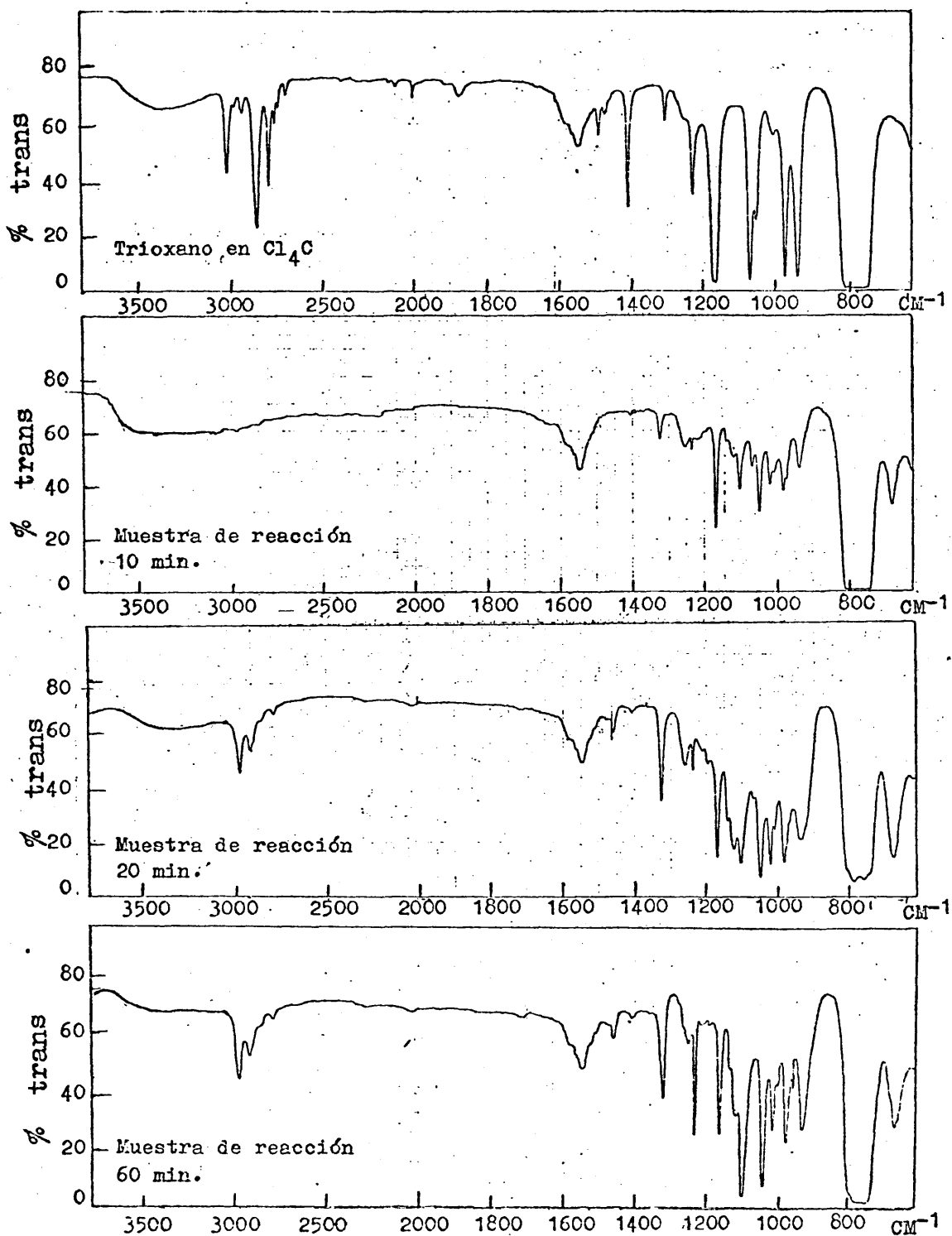


Figura 7 - 1.- Espectros infrarrojos del extracto, en tetracloruro de carbono, de los productos de reacción del trioxano con cloruro de hidrógeno.

toximetano, figura 7-2, lo que indica que ha habido una transformación química. Estas observaciones, unidas a la necesidad de agua para que el diclorometiléter se transforme en cloruro de bencilo, permiten deducir que la reacción tiene lugar en fase acuosa.

La transformación reversible entre diclorometiléter y bisclorometoximetano en presencia de ácido clorhídrico concentrado con y sin catalizador, tiene lugar por un intermedio común formado por acción del agua y del HCl sobre ambos reactivos. Analizando la naturaleza de ambas moléculas se deduce que las únicas estructuras que pueden asignarse a este intermedio son:  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  y  $^+\text{CH}_2\text{Cl}$ . La última se descartó en el apartado 4.3.--.

Se hizo reaccionar al formaldehído con HCl en medio acuoso con y sin catalizador, y se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción figura 7-3. En ninguna de las muestras se detectó formaldehído lo que excluye a este compuesto como posible fragmento de un carbono. En análisis de las muestras tomadas a tiempos de reacción inferiores a 15 minutos se detectó únicamente la presencia de bisclorometoximetano. A partir del minuto 20 la muestra contenía una mezcla de bisclorometoximetano y diclorometiléter, coincidiendo este resultado con el citado en bibliografía (123).

Se comprobó experimentalmente que en las condiciones anteriores no existe ninguna transformación de formaldehído a trioxano, por lo que la aparición en primer lugar de bisclorometoximetano solo puede deberse a una reacción entre



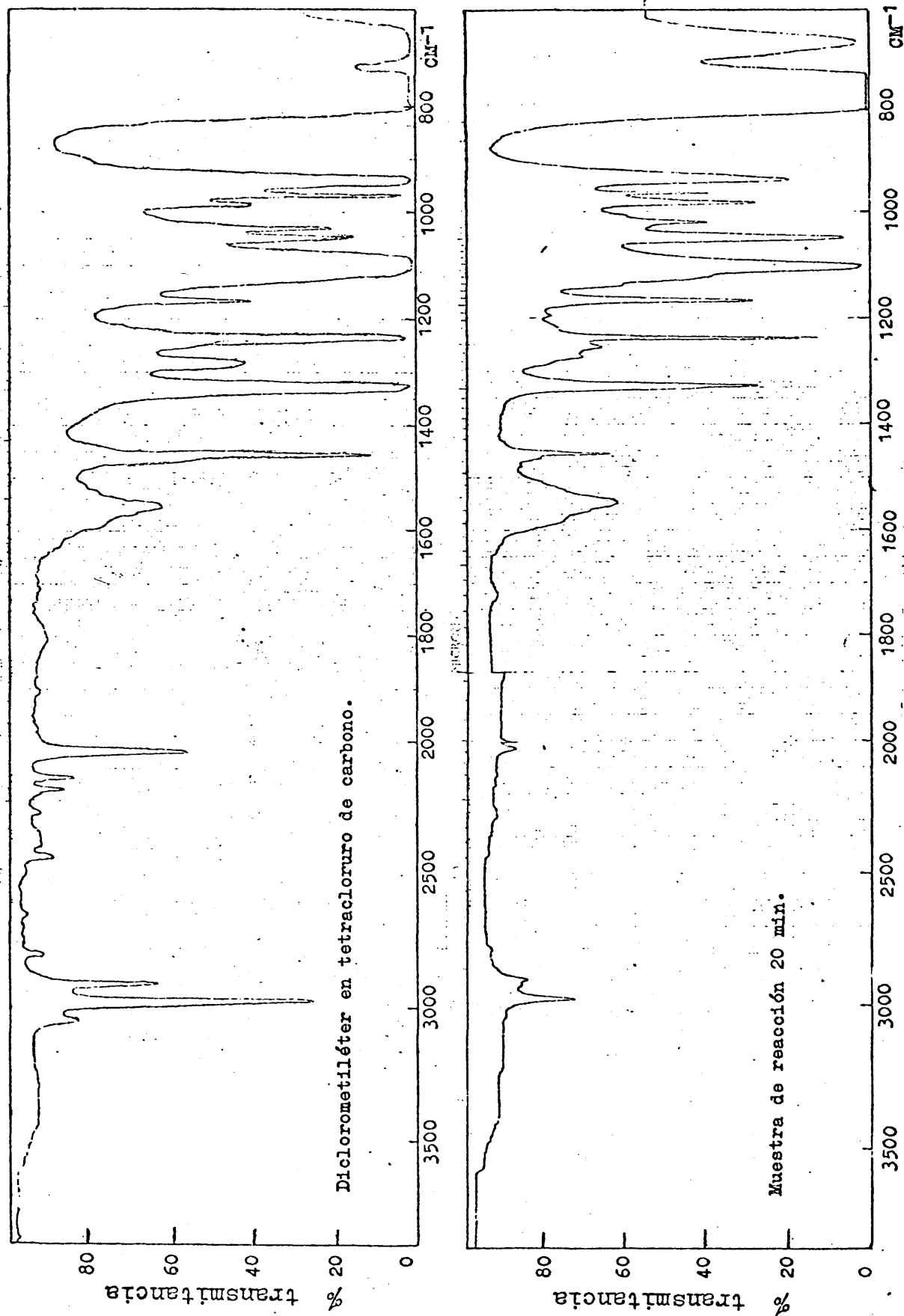


Figura 7-2.- Espectros infrarrojos del extracto, en tetracloruro de carbono, de los productos de reacción del diclorometiléter con cloruro de hidrógeno.

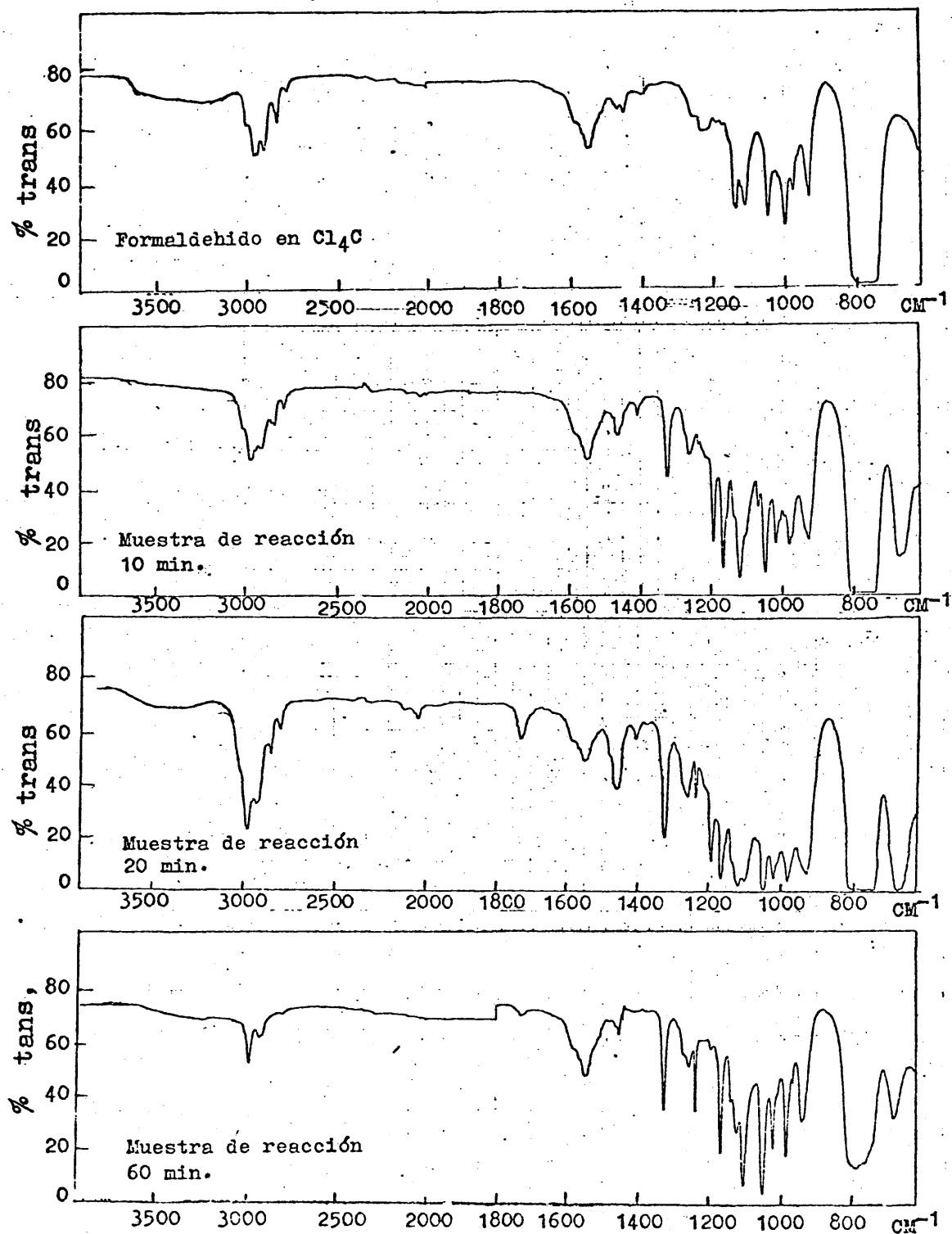
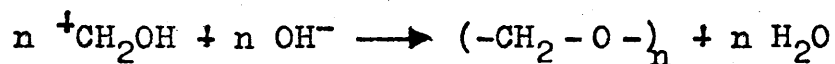


Figura 7-3.- Espectros infrarrojos del extracto, en tetracloruro de carbono, de los productos de reacción del formaldehído con cloruro de hidrogeno.

compuestos formados a partir del formaldehído y que no han sido extraídos en tetracloruro de carbono.

Al añadir NaOH a la fase acuosa, obtenida por tratamiento de trioxano y/o formaldehído con ClH, se obtiene a pH ácidos un sólido blanco que resultó ser p-formaldehído. Al aumentar el pH se disuelve, ya que el p-formaldehído es soluble en medio básico. Estos resultados podrían explicarse por la siguiente reacción:



Por consiguiente parece probable que el fragmento de un carbono sea el  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ . Este catión es aceptado en bibliografía como el reactivo de las reacciones de clorometilación catalizadas por ácidos protonados.

Si efectivamente el reactivo es  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ , el producto primario de su reacción con benceno será el alcohol bencílico. Tratando alcohol bencílico con HCl con o sin agua se obtiene cloruro de bencilo, sin necesidad de catalizador, a velocidad elevada.

## 7.2.- HIPOTESIS MECANISTICA DEL PROCESO.

De acuerdo con los compuestos intermedios detectados, las etapas de reacción estudiadas y las ecuaciones cinéticas obtenidas empíricamente se propone el mecanismo mostrado en la figura 7-4 para las reacciones de clorometilación, empleando como catalizador  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ .

El trioxano pasa a la fase acuosa por disolución y por formación de un complejo con el catalizador, transformándose por acción del agua, reacción 2, o del  $\text{HCl}$ , reacción 3, en bishidroximetoximetano e hidroximetoxi clorometoxi metano respectivamente, cuya relación depende de la concentración de catalizador. Ambas sustancias pueden transformarse entre sí y por evolución posterior pueden formar bisclorometoximetano, que pasa a la fase bencénica.

Experimentalmente se ha observado que la concentración de bisclorometoximetano permanece constante a lo largo de cada ensayo y su valor, siempre pequeño, aumenta cuando disminuye la concentración de catalizador, aumenta la inicial de trioxano y la cantidad de agua añadida. En el esquema de reacción se justifica por la existencia de una reacción catalizada y otra sin catalizar, ambas en fase acuosa.

Por otra parte la existencia del complejo  $-(\text{Cl}_2\text{Zn trioxano})$  justifica que el coeficiente de reparto del trioxano depende fuertemente de la concentración de catalizador

Tabla 7 - 1.



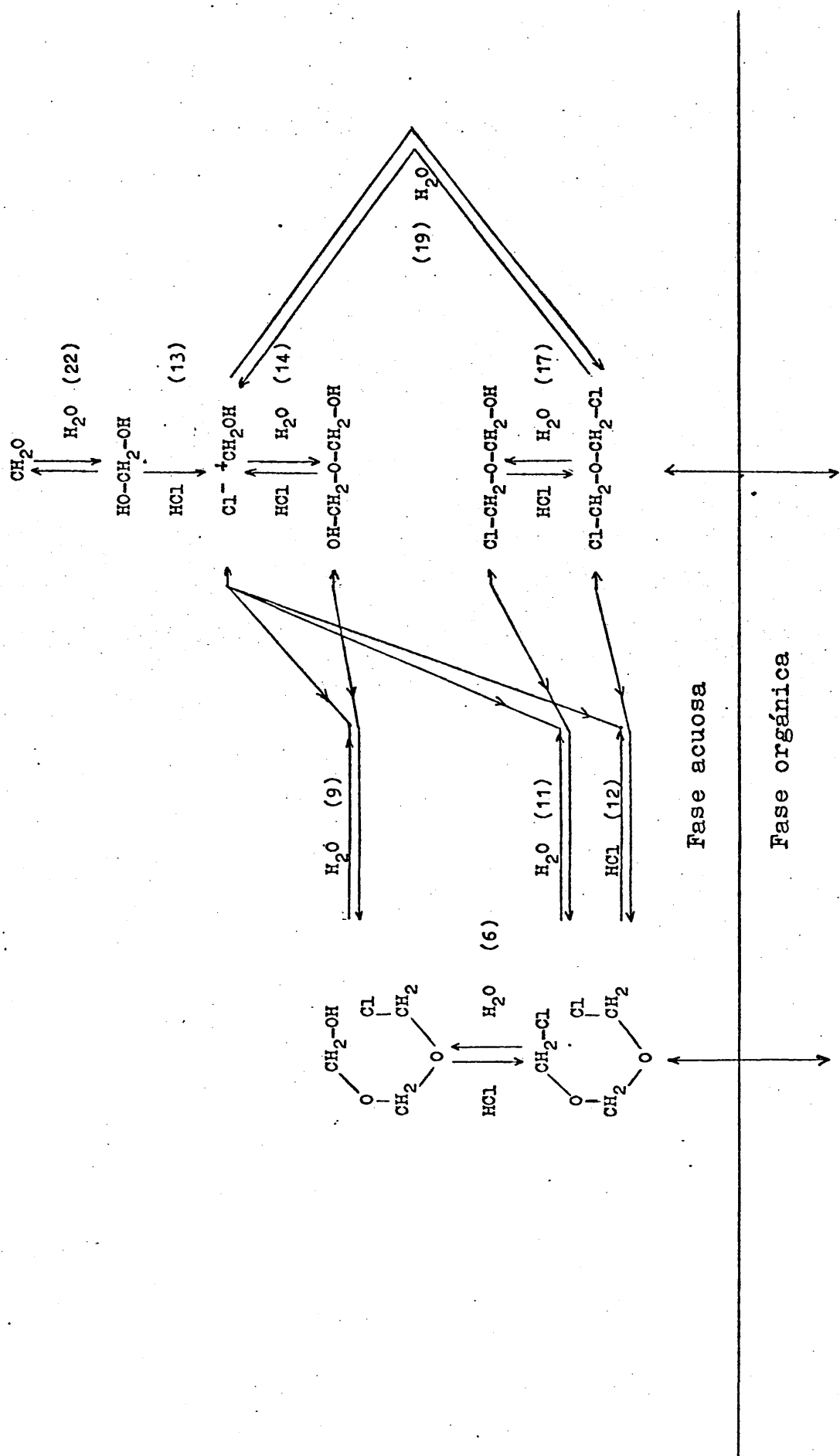
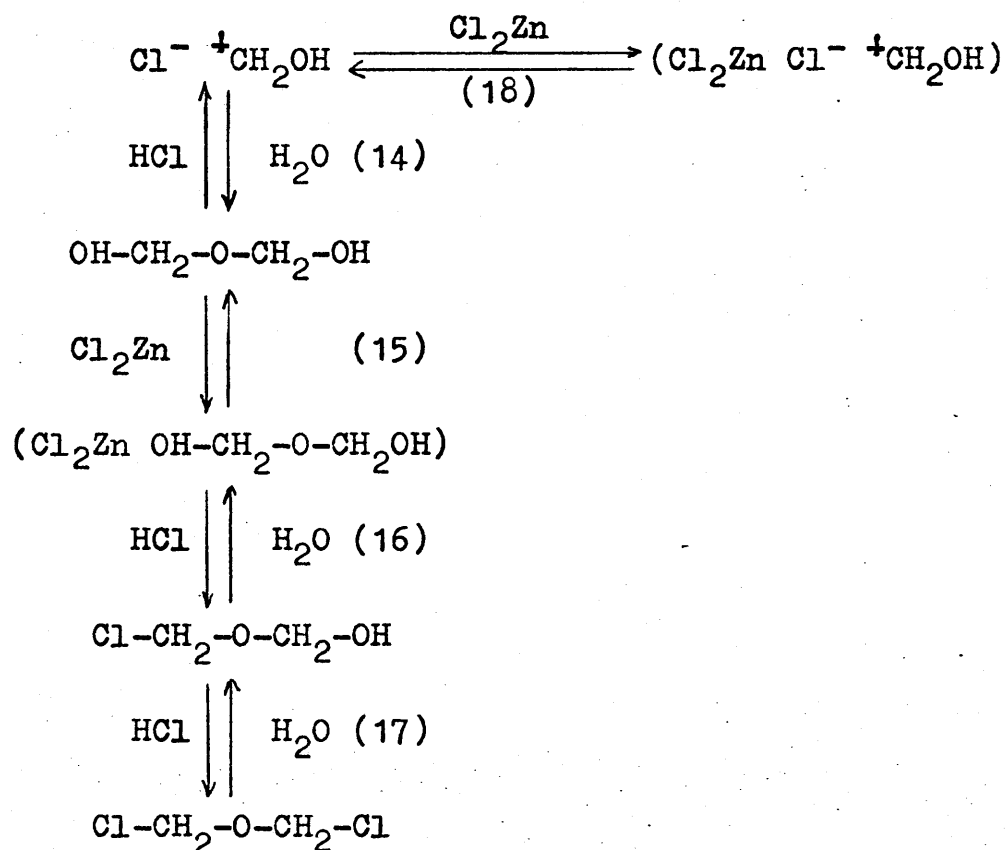


Figura 7-5. Esquema de las reacciones que se producen a partir de formalina y HCl.

Los compuestos de tres átomos de carbono, que difieren únicamente en su contenido en cloro, pueden reaccionar con agua o con HCl formando un fragmento de un carbono y otro de dos y cuyas posibles estructuras se muestran en la figura 7-4. Por transformaciones sucesivas y reversibles de los fragmentos se obtiene diclorometiléter que pasa a la fase bencénica y viceversa. En este conjunto de reacciones el catalizador interviene, al menos, en el paso de  $^+CH_2OH$  a alcohol bencílico, sin él no va la reacción, y a diclorometiléter. Como la concentración de catalizador modifica tanto el rendimiento final en cloruro de bencilo como en diclorometiléter, se deduce que la anteriormente llamada desactivación del catalizador es en realidad un descenso en la concentración del complejo catalizador-sustrato.

A partir de formaldehído, sin catalizador, se obtiene en primer lugar bisclorometoximetano y por evolución posterior diclorometiléter. Como no existe catalizador el esquema general tomará la forma de la figura 7-5.

La existencia de un periodo de inducción en la formación de diclorometiléter, tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de agua añadida o trioxano al comienzo de un ensayo y menor la de catalizador, se debe a las siguientes reacciones:



El dihidroximetiléter, compuesto no detectado en ninguna de las reacciones efectuadas, puede evolucionar según las reacciones 14 y 15, además de las correspondientes reversibles para la formación de compuesto con tres átomos de carbono. Si la reacción 14 es mucho más rápida que la 15, hasta que no se haya alcanzado el "equilibrio" de la primera no comenzará a formarse el complejo ( $\text{Cl}_2\text{Zn OH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{OH}$ ) y por consiguiente el diclorometiléter.

Como el rendimiento final en diclorometiléter depende de la cantidad de agua añadida o formada y de la concentración de catalizador, se deduce que ambas sustancias modifican el "equilibrio". Estos resultados pueden explicarse considerando que al estabilizarse el catión hidroxi-



metilo, la reacción 14 es prácticamente irreversible.

Como el catalizador se disuelve en agua, habrá una competencia por ella, entre el  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  y el catalizador, de modo que cuanto mayor sea su concentración menor será la de  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ , mayor el rendimiento en diclorometiléter y menor el periodo de inducción.

De ello se deduce que el catalizador ejerce dos efectos, uno sobre el equilibrio, por su disolución en agua y otro sobre la cinética, por formación del complejo.

La reacción 15 permite explicar la disolución muy lenta del diclorometiléter en medio ácido sin  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ .

Si una vez alcanzada la concentración máxima de  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ , en ausencia del catalizador, sigue desapareciendo trioxano, la única forma de estabilizar el catión es por formación de p-formaldehído, como se ha comprobado experimentalmente apartado 7 - 1.

El periodo de inducción del cloruro de bencilo debe ser, por las razones anteriores, al menos igual al del diclorometiléter. A partir del momento en que se llegue a las concentraciones de "equilibrio" del catión hidroximetilo, los fragmentos de 1 y 2 carbonos formados del trioxano compiten por el catalizador. Experimentalmente se ha comprobado que la velocidad de formación del diclorometiléter es superior a la del cloruro de bencilo lo que indica que la reacción 15 es más rápida que la 18.

Al formarse diclorometiléter a partir de dihidroximetiléter, se desprende agua que retendrá al catión hidroximetilo o al catalizador. De este modo, cuando la relación catalizador/agua sea suficientemente grande para que el catalizador pueda aceptar parte del agua formada, la diferencia entre los periodos de inducción será pequeña.

Por el contrario, a relaciones bajas, la cantidad de  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  que puede formar el complejo ( $\text{Cl}_2\text{Zn Cl}^-$   $^+\text{CH}_2\text{OH}$ ), será muy pequeña, con lo que el periodo de inducción del cloruro de bencilo puede ser muy superior al del diclorometiléter.

Cuando no existe agua en el medio de reacción, el trioxano desaparece por ataque del  $\text{HCl}$ , reacción 3, formando bisclorometoximetano y agua, hasta que la concentración de agua sea suficiente para iniciar el conjunto de reacciones descritas anteriormente. Como el bisclorometoximetano se extrae continuamente del medio de reacción, su concentración será la formada inicialmente y por consiguiente prácticamente constante a lo largo de cada uno de los ensayos. Su valor, como corresponde a una reacción en paralelo, será tanto mayor cuanto mayor sea la concentración de agua y de trioxano y menor la de catalizador.

### 7.2.1.- Formación de diclorometiléter.

De acuerdo con el esquema de reacciones propuesto, la velocidad de desaparición del trioxano vendrá dada por:

$$-r_T = k_1 C_{CI} + k_1' C_T' + k_2 C_T' \quad (37)$$

Se ha considerado que la etapa más lenta de la reacción catalizada es la descomposición de complejo I ( $Cl_2Zn C_3H_6O_3$ ). La tercera contribución a la velocidad total, tiene en cuenta la formación de bisclorometoximetano, mucho mas lenta que las otras dos.

Sustituyendo  $C_{CI}$  por su valor:

$$-r_T = k_1 K_I C_T' C_C^2 + k_1' C_T' + k_2 C_T' \quad (38)$$

La velocidad de formación del diclorotiléter será:

$$r_D^f = k_3 C_{CII} = k_3 K_{II} C_C C_{DOH} \quad (39)$$

Como el dihidroximetiléter está en concentración muy baja, se puede emplear la aproximación al estado estacionario:

$$r_{DOH} = k_1 K_I C_T' C_C^2 + k_4 C_T' - k_3 K_{II} C_C C_{DOH} = 0 \quad (40)$$

el valor de  $C_{DOH}$  es cero mientras no se haya alcanzado el

"equilibrio" del catión  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ .

Sustituyendo  $C_{\text{DOH}}$

$$r_D' = k_3 K_{\text{III}} C_C \frac{k_1 K_{\text{I}} C_T' C_C^2 + k_4 C_T'}{k_3 K_{\text{III}} C_C} = k_1 K_{\text{I}} C_T' C_C^2 + k_4 C_T' \quad (41)$$

La velocidad de reacción de cada uno de estos compuestos está referida a la fase acuosa, ya que es donde ocurre la reacción. Para efectuar la comparación de esta ecuación con la obtenida empíricamente, hay que tener en cuenta que en esta última la base de referencia es el volumen total, no se conocía donde se efectuaba la reacción. Por ello:

$$V_a r_D' = V r_D \quad (42)$$

$$(k_C C_T' C_C^2 + k_H C_T') V_a = V (k_C' C_T C_C^2 + k_H' C_T) (1 - C_A / C_{\text{AMD}}) \quad (43)$$

Para que ambas sean iguales es necesario que

$$N_T' = N_T (1 - C_A / C_{\text{AMD}}) \quad (44)$$

Teniendo en cuenta que:

$$N_T' = N_{\text{To}} - N_R - 2/3 N_D - 1/3 N_M \quad (45)$$

$$N_T = N_{\text{To}} - N_R - 2/3 N_D \quad (46)$$

Con ello:

$$1/3 N_M = (N_{\text{To}} - N_R - 2/3 N_D) C_A / C_{\text{AMD}} \quad (47)$$

Cuando  $N_T'$  sea igual a cero,  $N_{TM}$  sera igual a  $1/3$   $N_M$  y  $C_A$  igual a  $C_{AMD}$ , por lo que la figura 6 - 1 permite calcular los valores de  $N_M$  en función de  $C_A$ . Aplicando parejas de valores " $C_A$  y  $C_M$ " a la ecuación (47) se observa que se cumple la igualdad.

### 7.2.2.- Formación de cloruro de bencilo.

La velocidad de formación del cloruro de bencilo, según el esquema propuesto, será proporcional a la velocidad de formación del complejo, es decir a la concentración de  $^+CH_2OH$  no estabilizado por el agua. El efecto del catión hidroximetilo es retener agua, parte de la cual procede de la que está retenida por el catalizador.

El catión hidroximetilo o se estabiliza en  $H_2O$  o forma un complejo con el catalizador ya que en ninguno de los experimentos se formó p-formaldehído. Por consiguiente la concentración de  $^+CH_2OH$  no estabilizado por el agua será siempre igual a la concentración de centros activos libres. Con ello:

$$\frac{d C_P}{V_T dt} = k_5 C_1 C_C \quad (48)$$

$$C_1 = \frac{n^2 \text{ centros}}{\text{gr catal.}} \quad (49)$$

$$C_C = \frac{\text{gr cat}}{V_T} \quad (50)$$

La concentración de centros activos libres será:

$$C_L = C_L - C_O \quad (51)$$

y la concentración de centros ocupados será proporcional a la concentración de agua no retenida por el catión hidroximetilo:

$$C_O = k_6 (C_A - k_7 C_M) \quad (52)$$

Como

$$C_M = k_8 C_A \quad (53)$$

$$C_O = k_9 C_A \quad (54)$$

Sustituyendo:

$$\frac{d C_P}{V_T dt} = k_5 C_C (C_L - k_9 C_A) \quad (55)$$

Cuando la velocidad de formación del cloruro de bencilo sea nula:

$$C_L / k_9 = C_{AMP} \quad (56)$$

Luego

$$\begin{aligned} \frac{d C_P}{V_T dt} &= k_5 C_C \left[ C_L - C_L \frac{C_A}{C_{AMP}} \right] = \\ &= k_5 C_C C_L \left[ 1 - \frac{C_A}{C_{AMP}} \right] \end{aligned} \quad (57)$$

ecuación idéntica a la obtenida empíricamente:

En la revisión bibliográfica no se ha encontrado ningún mecanismo que explique la clorometilación catalizada por haluros metálicos. Fue por esto necesario comparar algunas partes del mecanismo propuesto con los correspondientes esquemas dados en la literatura de reacciones parciales o similares, encontrándose los siguientes puntos en común:

- 1º) Obtención de diclorometiléter y biclorometoximetano a partir de formaldehído sin catalizador (123).
- 2º) Obtención de bisclorometoximetano a partir de p-formaldehído catalizada por ácidos protonados. (120 y 121).
- 3º) Obtención de diclorometiléter a partir de trioxano y formaldehído catalizada por  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ . (66, 74).
- 4º) Partiendo de p-formaldehído o de formaldehído y catalizadores, ácidos protonados o sales metálicas, se considera como reactivo de clorometilación a  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  (3, 45, 46).
- 5º) La formación de cloruro de bencilo catalizada por ácidos protonados transcurre a través del alcohol benílico (3, 45, 56).
- 6º) El cloruro de zinc forma un complejo con  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ . (46).

## 8.- RESUMEN Y CONCLUSIONES.

### 8.1.- RESUMEN.

En esta memoria se informa de los resultados obtenidos al estudiar la formación de cloruro de bencilo a partir de trioxano, benceno y cloruro de hidrógeno, utilizando  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  como catalizador.

Se ha montado el equipo necesario para llevar a cabo este estudio. Los experimentos se realizaron en un reactor discontinuo para todos los reactivos, excepto para el cloruro de hidrógeno; la uniformidad en la composición de la mezcla de reacción se logra mediante agitación mecánica.

Los productos de la reacción se analizaron por cromatografía de gas-líquido, empleándose una columna rellena de Polifeniléter O.S. 124 sobre Celite al 15% y posteriormente, una vez identificados todos los productos de reacción, se usó otra columna cuyo relleno es de aceite de Silicona D.C. 500 sobre el mismo soporte, igualmente al 15%.



En los ensayos preliminares se ha comprobado la necesidad de introducir una alimentación de cloruro de hidrógeno de 0.3 mol/min, durante los primeros 20 minutos de la operación, para que la etapa controlante del proceso no sea la difusión del gas en el medio de la reacción; los reactivos se mantienen saturados durante todo el proceso.

En el estudio cinético, realizado a tres temperaturas (30°, 40° y 50° C), se puso de manifiesto la influencia que la concentración de catalizador (8 - 42 g/l) y de reactivo (trioxano 0.25 - 1.33 mol/l) tienen sobre la velocidad de formación de cloruro de bencilo y sobre el rendimiento en este compuesto.

De los resultados obtenidos se dedujo, que el agua formada en la reacción tiene una acción negativa sobre la actividad del catalizador  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , lo que se comprobó de modo experimental, introduciendo diversas cantidades de agua en el medio de la reacción (0 - 20 cm<sup>3</sup>/l). Este efecto no se encuentra descrito en la bibliografía consultada.

Durante los ensayos cinéticos se pudo comprobar, que la reacción de formación del cloruro de bencilo, es en realidad un conjunto de reacciones complejas, formandose en cantidad importante dos compuestos, que han sido identificados como bisclorometoximetano y diclorometiléter.

Se ha realizado el estudio cinético de la reacción de formación de diclorometiléter, no efectuándose para el bisclorometoximetano por mantenerse su concentración baja

y constante en el medio de la reacción. Este estudio, realizado a tres temperaturas (30°, 40° y 50° C) permitió conocer la influencia que la concentración de catalizador (12 - 24 g/l), de reactivo (trioxano 0.33 - 1.0 mol/l) y agua añadida antes de comenzar la reacción (0 - 20 cm<sup>3</sup>/l), tienen en la velocidad de formación, así como en el rendimiento de este producto.

A partir de los resultados experimentales y empleando el método integral, se han deducido las ecuaciones de velocidad correspondientes a la formación de diclorometiléter y cloruro de bencilo, calculándose las energías de activación a partir de las constantes de velocidad halladas.

Como en bibliografía no se encontró ningún mecanismo que permita explicar las reacciones de clorometilación catalizadas por haluros metálicos se realizaron pruebas que completaron los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos. Se realizaron ensayos partiendo de formalina, diclorometiléter y bisclorometoximetano con y sin catalizador tanto en medio acuoso como orgánico analizándose los productos de reacción por espectroscopía I.R., R.M.N. y cromatografía gas-líquido. Los resultados muestran que la reacción tiene lugar en fase acuosa, y que el reactivo electrófilo, <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>OH, es el mismo que el propuesto en reacciones de clorometilación catalizadas por ácidos protonados.

Se ha propuesto un esquema de reacción que permite explicar todos los resultados encontrados por lo que se

considera general para las reacciones de clorometilación catalizadas por  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ . El esquema de reacción permite conocer las condiciones de operación necesarias para que el rendimiento en cualquiera de los tres productos, cloruro de bencilo, diclorometiléter y bisclorometoximetano, sea muy elevado.

## 8.2.- CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos se han establecido las siguientes conclusiones:

- 1.- La reacción de benceno, trioxano y cloruro de hidrógeno catalizada por  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  permite obtener cloruro de bencilo con un rendimiento, en condiciones de operación adecuadas, próximo al 100 %.
- 2.- En la reacción aparecen dos productos secundarios, bisclorometoximetano y diclorometiléter, cuyos rendimientos dependen de las condiciones de operación.
- 3.- La concentración de diclorometiléter aumenta con el tiempo de reacción y posteriormente disminuye. Dependiendo de las condiciones de operación la formación de diclorometiléter es o no simultanea a la de cloruro de bencilo.
- 4.- El bisclorometoximetano se forma por una reacción no catalizada en paralelo con la principal.

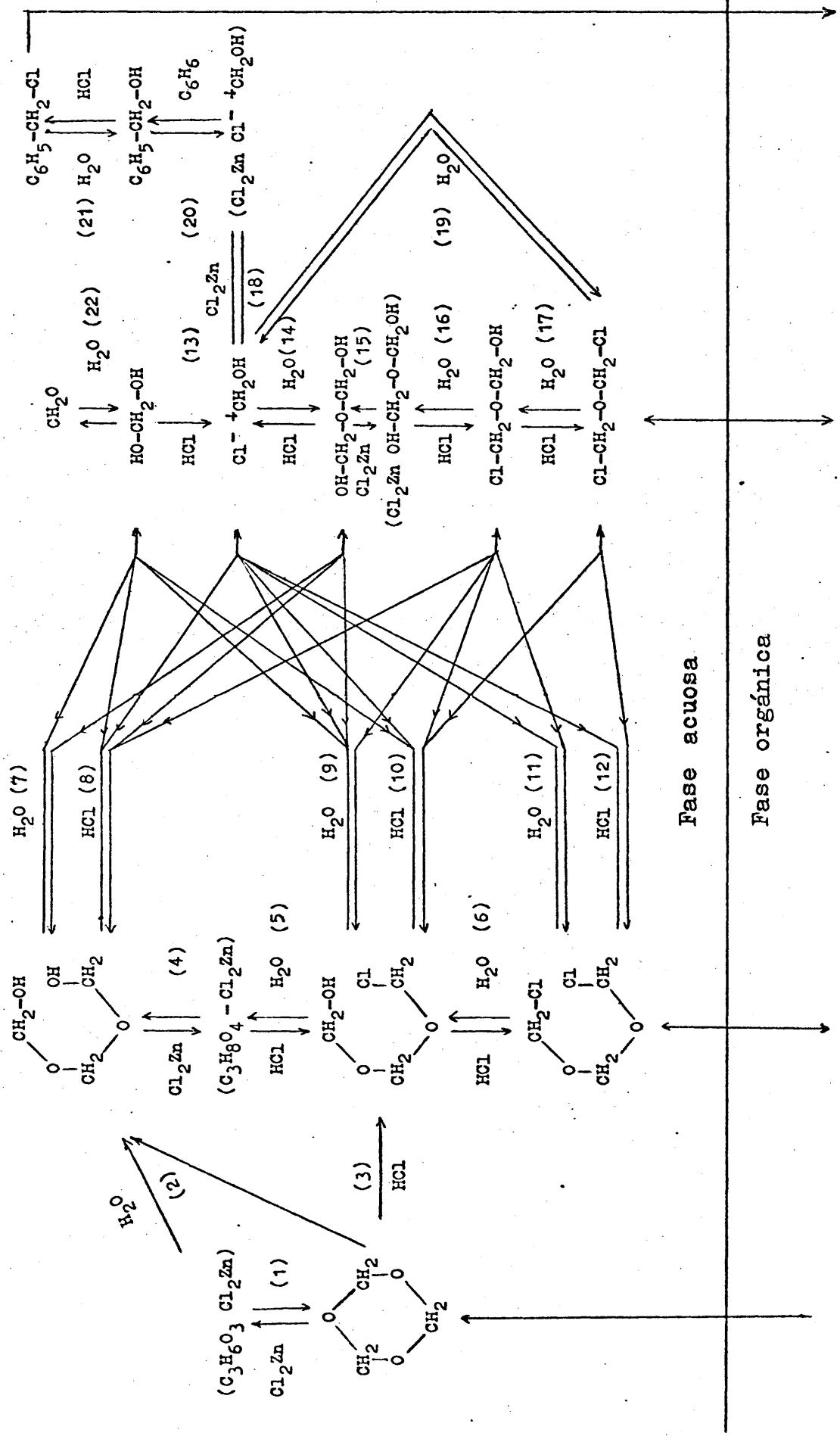
- 5.- El diclorometiléter se forma por una reacción en paralelo y por una reacción en serie con la principal.
- 6.- El conjunto de reacciones individuales que constituyen el proceso global tiene lugar en la fase acuosa.
- 7.- La presencia de agua, formada o añadida, en el medio de reacción, disminuye la velocidad tanto del cloruro de bencilo como del diclorometiléter.
- 8.- El rendimiento de diclorometiléter y de cloruro de bencilo aumenta al aumentar la relación catalizador / agua.
- 9.- El diclorometiléter y el cloruro de bencilo presentan un periodo de inducción tanto mayor cuanto mayor es la concentración inicial de trioxano y la relación agua / catalizador.
- 10.- La velocidad de formación del diclorometiléter viene dada por la ecuación:

$$r_D = (k'_H + k'_C C_C^2) C_T \left[ \frac{C_{AMD} - C_A}{C_{AMD}} \right]$$

- 11.- La cinética empírica de la reacción de formación de cloruro de bencilo es:

$$r_P = k_P C_C \left[ \frac{C_{AMP} - C_A}{C_{AMP}} \right]$$

- 12.- Por reacción de trioxano y/o formalina con HCl y sin  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  se obtiene en primer lugar bisclo-rometoximetano que posteriormente forma diclorometiléter. La elección adecuada de las condiciones de operación y el empleo de éter etílico o tetracloruro de carbono permiten obtener rendimientos de cualquiera de los dos productos superiores al 90%.
- 13.- Tanto en la descomposición de trioxano como en la del diclorometiléter se forma un fragmento de un carbono al que se le ha asignado la estructura del catión hidroximetilo. Este fragmento se estabiliza con el agua y el clorhídrico por lo que su concentración en el medio viene determinada por la relación catalizador/agua.
- 14.- La causa que determina el rendimiento final de cloruro de bencilo es la retención del catión  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  por el agua.
- 15.- Las reacciones de clorometilación catalizadas por  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  tienen lugar según el mecanismo:



Esquema de las reacciones que comprende la clorometilación.

## 9. NOMENCLATURA

- $C_i$  Concentración del compuesto  $i$ , moles/litro de reactivos.
- $C_{i0}$  Concentración del compuesto  $i$  a tiempo cero.
- $C_A^0$  Concentración de agua a tiempo cero ( $\text{cm}^3/\text{l}$  de reactivos).
- $C_{AMD}$  Concentración máxima de agua que permite la acción del catalizador para la formación del diclorometiléter.
- $C_{AMP}$  Concentración máxima de agua que permite la acción catalítica en la formación del cloruro de bencilo.
- $C_L$  Concentración de centros activos libres del catalizador.
- $C_L$  Concentración de centros activos totales del catalizador.
- $d_A$  Diámetro del agitador (cm).
- $d_t$  Diámetro del reactor (cm).
- $h$  Altura del líquido sobre el agitador (cm).

E	Altura del líquido sobre el agitador (cm).
K	Constante de equilibrio del complejo.
k	Constante de velocidad de reacción.
$k_D$	Constante específica de velocidad de la reacción de formación del diclorometiléter.
$k_p$	Constante específica de velocidad de la reacción de formación del cloruro de bencilo.
l	Altura del reactor (cm).
n	Orden de reacción.
$N_i$	Número de moles del componente i.
r	Velocidad de reacción por unidad de volumen de reactivos.
$r'$	Velocidad de reacción por unidad de volumen de fase acuosa.
T	Temperatura °C
t	Tiempo (min)
$t_o$	Tiempo de inducción en la formación del cloruro de bencilo (min).
V	Volumen de la mezcla de reacción (l).



Símbolos de los compuestos y subíndices.

- A Agua.
- B Benceno.
- C Catalizador.
- D Diclorometiléter.
- M Cación de un carbono.
- P Cloruro de bencilo.
- R Bisclorometoximetano.
- T Trioxano.

Los demás símbolos tienen una aplicación más restringida y su significado se indica al utilizarlos.

## 10.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- GRASSI, F., MISELLI, M.; Gazz. Chim. Italia 28, 477 (1898).
- 2.- LEBLANC, F.; Bull. Soc. Chim. France 33, 313 (1923).
- 3.- MIRONOV, G. S. y otros; Zh. Khim. 2, 1639 (1966)  
CA 66:115198a.
- 4.- NOVACOV, P., MIKHAILOV, M., KAVAIVANOV, S.; Zh. Prikl. Khim. (Len) 43, 645 (1970). CA 73:14331o.
- 5.- BELENSKII, L.I. NOVIKOVA, E. I.; Khim. Get. Soe. 7, 1357 (1971) CA 76:25000g.
- 6.- BELENSKII, L. I. y otros; Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim. 5, 956 (1971) CA 75:88408w.
- 7.- BELENSKII, L. I., KARMANOVA, I. B., GOL'DFARB, Y. L.; Zh. Org. Khim. 7, 1743 (1971) CA 76:13609z.
- 8.- OGII, M. S. y otros; Vop. Khim. Khim. Tekhno. 26, 87 (1972) CA 78:84153y.
- 9.- SANTE, A., TRAMANTINI, A.M.; Ann. Chim. (Roma) 55, 1028 (1965) CA 64:5028g.
- 10.- CAGNIANT, P., MERLE, G., CAGNIANT, D.; Bull. Soc. Chim. France 302 (1970).

- 11.- NOVACOV, P. y otros; Zh. Prikl. Khim. (Len) 45, 1646.  
(1972) CA 77:113946w.
- 12.- CHERNYAVSKAYA, T. A., y otros; Zh. Org. Khim. 7, 173  
(1971) CA 74:99546o.
- 13.- ROMADAME, I., y otros; Zh. Org. Khim. 5, 288 (1969)  
CA 70:106083q.
- 14.- TOURINHO, A. DA ROCHA, N.; Ann. Ass. Brasil. Quim.  
26, 19 (1967). CA 70:37357t.
- 15.- TEPENITSINA, F. P. FARVEROV, M. I. y IVANOVSKII, A.P.;  
Zh. Prikl. Khim. 40, 2540 (1967) CA 60:49229 z.
- 16.- SUZUKI, H.; Bull. Soc. Chem. Japon 43, 3249 (1970).  
CA 74:24487v.
- 17.- NISHI, T. ONODORA, J.; Kogyo Kagaku Zasshi 71, 869  
(1968). CA 70:3381f.
- 18.- LYUSHIN, M. M. MEKHTIEV, S.D. ALEKBEROVA, T. A.; Uch.  
Zap. Azerb. Inst. Nefti. Khim. 9, 78 (1972)  
CA 79:12546z.
- 19.- RAYMENDI, D., THIEVE, P.; Bull. Soc. Chim. France  
2199 (1970).
- 20.- QUELET, R., DRAN, R., LALLOUZ, E.; Bull. Soc. Chim.  
France. 5, 1968 (1969).
- 21.- KLELEMSKAYA, N. M., BERLIM, A.Y.; Biol. Aktiv. Saedim.  
256 (1968). CA 71:80871p.

- 22.- DASHEVSKII, M., BATKOVSKAYA, B.; Zh. Prik. Khim. (Len) 41, 2794 (1968). CA 70:77516a.
- 23.- C. H. BOEHRINGER SOHN.; P. Fr. 1.447.375 (1966).  
CA 66:P94794z.
- 24.- CANADA, M.; P. Brit. 951. 302 (1964) CA 61:P4263d.
- 25.- PROFFT, E. RADDATZ, H.; P. Alem. Este. 45,354 (1966)  
CA 65:P650b.
- 26.- BEREZOVSKII, V. M., KURDYUKOVA, V.A. PREOBRAZHEMSKII,  
N. A.; Journal Gen. Chem. USSR 21, 1269 (1951).
- 27.- BOEHMER, V., DEVEAUX, J.; J. Org. Prep. Proced. Int.  
4, (6), 283 (1972). CA 78:97241a.
- 28.- AROYAN, A. A. y otros.; Arm. Khim. Zh. 22, 906 (1969)  
CA 71:70230y.
- 29.- BOEHRINGER, S.; P. Alem. 1.221.234 (1966) CA 65:P20057g.
- 30.- ARROYAN, A. A.; Izv. Akad. Nauk. Arm. S.S.R. Khim.  
Nauki 17, 532 (1964). CA 62:11717d.
- 31.- BURNISTROV, I. MYSYK, D.; Ukr. Khim. Zh. 30, 1321  
(1964). CA 62:9050b.
- 32.- DASHEVSKII, y otros.; Zh. Org. Khim. 9, 594 (1973).  
CA 78:159149n.
- 33.- CHAIKOVSKAYA, V. A.; Visn. Khar. Khv. Politekh. Inst.  
60, (4), 19 (1971). CA 78:29376z.

- 34.- MEKHTIEV, S. D. y otros.; Dokl. Akad. Nauk. Azerb.  
28 (6), 30 (1972) CA 78:159133c.
- 35.- ODOEVA, G. A. EPSHTEIN, G. L. SOCHILIN, E. G.; Zh.  
Org. Khim. 6, 478 (1970). CA 72:132231a.
- 36.- ODOEVA, G. A. y otros.; Zh. Org. Khim. 4, 1984 (1968)  
CA 69:106122f.
- 37.- WOLFGANG. R.; P. Alem. 2.040.175 (1972) CA 76:P112939p.
- 38.- RUDOLF, T. y otros.; P. Alem. 2.210.603 (1973).  
CA 79:P136865z.
- 39.- GERHARD, J. y otros; P. Alem. 2.119.518 (1972)  
CA 78:P58109u.
- 40.- KOREN'KOVA O.P. LUTSENKO V.; Zh. Prikl Khim. (Len)  
42, 435 (1969) CA 71:21633q.
- 41.- KOREN'KOVA, O. P. LUTSENKO, V. A. KOSHMAN N. V.;  
Khim. Prom. (Moscu) 46, 340 (1970) CA 73:44832j.
- 42.- BRAMM, N.; Ber. 67, 1094, (1934).
- 43.- HARNDEN, M. R. RASSMUSSEN, R. R. BAKER, E. S.; J. Chem.  
Soc. C. 16, 2095 (1968).
- 44.- KUIBYSKEO, T.; Gos. Nauch. Issled. Inst. Neft. Prom.  
32, 164, (1965). CA 67:4596e.
- 45.- OGATA, O. OKANO M.; J. Am. Chem. Soc. 78, 5423 (1956).
- 46.- OLAH, G. A.; Reacciones de Friedel y Crafts y rela-

cionadas Vol II 2ª parte (1964) Interscience  
Publishers.

- 47.- LYUSHIN, M. LAPIN, V.; Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Technol 14, 1725 (1971). CA 76:59088g.
- 48.- BALANI, R. A.; J. Indian Chem. Soc. 48, 414 (1971).
- 49.- PAVELCO, N. V. y otros.; Uch. Zap. Yaroslav. Technol. Inst. 27, 70 (1971). CA 78:3896t.
- 50.- BUDNIV, I. V. y otros.; Uch. Zap. Yaroslav. Tekhnol. Inst. 27, 92 (1971). CA 78:15662b.
- 51.- STAPP. P. R.; P. E.E.U.U. 3, 658. 923 (1972)  
CA 77:P 34119a.
- 52.- NOVAKOV, P. MIKHAILOV, M. KABAIVANOV, P.; Zh. Prikl. Khim. Len. 43, 645 (1970). CA 73:14331c.
- 53.- GOLIVETS, G. I. DASHEUSKII, M. M. GOLIVETS, I. V.; Zh. Prikl. Khim. 41, 148 (1968). CA 69:2605z.
- 54.- GEIGI, J. R.; P. Brit 1.067.988 (1967). CA 68:P49277p.
- 55.- YAMANAKA, K. y otros.; Yakygaka Zasshi 88, 116 (1968).  
CA 68:95435m.
- 56.- SHEIN, V. D. MIRONOV, G. S. FARVEROV, M.I.; Zh. Prikl Khim. 40, 2006 (1967). CA 68:38676s.
- 57.- BORODKIM, V. F. PETROVA, R.A. NASANOVA, T. N.; Yzv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Technol 7, 472 (1964).  
CA 67:2932n.

- 58.- Ibid 9, 814 (1966). CA 67:2932n.
- 59.- AYERRIS, G. KREMERS, V. A.; P. E.E.U.U. 3.294.850  
(1966). CA 66:P46222q.
- 60.- KANAKALAKSHMI, B. MATHAI, K. P. SETHNA, S.J. Indiam.  
Chem. Soc. 43, 469 (1966).
- 61.- ARAROYAN, A.; Khim. Zh. 19, 226 (1966). CA 65:10524e.
- 62.- AKREVER, G.W.; P. E.E.U.U. 3.271.465 (1966).  
CA 65:P15268b.
- 63.- SONE. C.; Kagaku Zasshi 86, 1185 (1965) CA 65:13636h.
- 64.- GOLIVETS, G. I. Naud. Zap. Odes'R. Politekh. Inst.  
50, 88 (1963). CA 62:9039f.
- 65.- PECHERES, B. P. E.E.U.U. 3.465.051 (1969)  
CA 71:P123885r.
- 66.- BROWN, H. C. KELSON. J. W.; J. Am. Chem. Soc. 75,  
6292 (1953).
- 67.- SONE, C.; Kagaku Zasshi 86, 1331 (1965). CA 65:13637d.
- 68.- BOLLE, J.; P. F. 1.409.271 (1965). CA 64:641a.
- 69.- PROFFT, E. KRAUSE, W.; Arch. Pharm. 298, 148 (1965)  
CA 63:8240c.
- 70.- MARKRIDIN, V. P. y otros.; Sb. Nauch. Tr. Kuzbas.  
Politeckh, Inst. 26, 206 (1970) CA 77:87552t.

- 71.- SPRYSKOD, A. A . SMISNOV, B. P.; P. U.S.S.R.  
193.473 (1967) CA 69:P26977x.
- 72.- DMITRIEVA, N. D. y otros.; Zh. Org. Khim. 4, 1477  
(1968). CA 69:86756k.
- 73.- MAJERREMOV, M. J. ZOKHRABBEKOVA, E. Z. AKHMEDOR, S.H.;  
Uch. Zap. Azerb. Univ. Ser. Khim. Nauk 4, 93 (1972).  
CA 79:104839c.
- 74.- SHORT, S. GLADDING, S.; J. Chem. Soc. 117, 510 (1920)
- 75.- SADYKHOV, Z. A. GAMBEROVA, S. A. ALIEV, F. M.; Uca.  
Zap. Azerb. Gos. Univ. Ser. Khim. Nauk. 3, 84 (1968).  
CA 73:45017j.
- 76.- PEPSIN, V. G. D'YACHENKO, E. K.; Khim. Geterotsikl  
Soedim. 6, 1048 (1967). CA 69:77176u.
- 77.- PEPSIN, V. G. D'YACHENKO, E. K.; Zh. Obshch. Khim. 34,  
2475 (1964). CA 61:9490b.
- 78.- PEPSIN, V. G. D'YACHENKO, F. K. KHALETSKII, A. M.;  
Zh. Obshch. Khim. 34, 1258 (1964). CA 61: 1851h.
- 79.- BOEHRINGER, S.; P. Fr. 1.447.375 (1966). CA 66:P94794z.
- 80.- NAIR, S. R. SHAK, K. H.; Indian J. Chem. 2, 80 (1964).
- 81.- KONTSOVA, L. V. YUKELSON, I. I.; Kinet Katal, 11, 1334  
(1970). CA 74:63712g.



- 82.- DASHEVSKII, M. M. GOLIVETS, G.I.; Izv. Vyssh. Ucheb. Zared. Khim. Tekhnol 10, 61 (1967) CA 67:32370v.
- 83.- GOL'DFARD, V. L. VOL'KENSHTeim, Y. B. LOPATiEM, B.V.; Zh. Obshch. Khim, 34, 969 (1964). CA 61:629c.
- 84.- FARBEROV, M. I. y otros.; P. URRS 216.693 (1968) CA 69:P58953d.
- 85.- KWANTES, A. OELDERICK, A.; P. Brit. 1.118.870 (1968). CA 69:P96174h.
- 86.- OSHIMA, A.; Kagaka Zasshi 88, 1231 (1967). CA 69:10150n.
- 87.- KALKA, F.; Can. J. Chem. 23, (B), 106 (1945).
- 88.- MIRONOV, G. S. y otros.; Uch. Zap. Yaroslav. Tekhnol. Inst. 26, 21 (1971), CA 78:123557e.
- 89.- MIRONOV, G. S. STEIN, V. D. FARBEROV, M. Y.; Vch. Zap. Yaroslav. Technol. Inst. 22, 115 (1971). CA 77:R4409c.
- 90.- MIRONOV, G. S. y otros. Zh. Org. Khim. 6, 1224 (1970). CA 73:65726t.
- 91.- LLUSHIM, M. M. MEKHTIEV, S. D. GUSEINOVA, S. M.; Zh. Org. Khim. 6, 1432 (1970). CA 73:87196x.
- 92.- LLUSHIM, M. M. MEKHTIEV, S. D. GUSEINOVA, S. M.; Nejtek himiya 11, 92 (1971). CA 74:24487v.
- 93.- SATTERFIELD, C. N. SHERWOOD, T. K. The role of diffusion in catalysis. Addison - Wesly Publishers London 1963.

- 94.- SIDEMAN, S., HORTCACSA, O. FULTON, J. W.; Ind. Eng. Chem. 58 (7), 32 (1966).
- 95.- CALDERBANK, P. H.; Transt. Inst. Chem. Engr. 36, 443 (1958).
- 96.- Ibid 37, 173 (1959).
- 97.- HYMAN, H.; Adv. Chem. Eng. 3, 157 (1962).
- 98.- FRIEDMMAN, H. M. LIGHTFOOT, E. N. Ind. Eng. Chem. 49, 1227 (1957).
- 99.- McPHEE, A. D. CROWN, N. L.; Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop. 10, 456 (1971).
- 100.- MICHEL, B. J. MILLER, S. A.; A.I.Ch.E. J. 8, 263 (1962).
- 101.- SCHINDLER, H. D. TREYBAL, R. E.; A.I.Ch.E. J. 14, 790 (1968).
- 102.- WESTERTERP, K. P. DIERENDONCK, L.L.; J. A. Chem. Eng. Science 18, 157 (1963).
- 103.- MILLER, N. D.; Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 10, 365 (1971).
- 104.- PERRY, J. H.; Chemical Engineer Handbook 4ª Edición McGraw - Hill. (1963).
- 105.- MEHTA, V. D. SHARMA, M. M.; Chem. Eng. Science 26, 461 (1971).

- 106.- RUSHTON, J. H. COSTICH, E. W. EVERETT, H. J.; Chem. Eng. Progr. 46, 470 (1950).
- 107.- OLDSHUE, J. Y.; Ind. Eng. Chem. 48, 2195 (1956).
- 108.- FREEMAN, S. K.; Anal. Chem. 29, 63 (1975).
- 109.- FREEMAN, S. K.; J. Org. Chem. 26, 212 (1961).
- 110.- LAKE, A. D. CORSON, B. B.; J. Org. Chem. 24, 1823 (1959).
- 111.- BROWN, H. C. MELCHIORE, J. J.; J. A. Chem. Soc. 87, 5269 (1965).
- 112.- BOOTH, H. S. INORGANIC SYNTHESIS Vol. I McGraw-Hill (1959).
- 113.- BUC, S. R. Organic Syntesis, tomo 36, (1956).
- 114.- MATEJICEEK, A. y otros.; P. Checoes. 117.267 (1966) CA 66:P11325y.
- 115.- KASKA, J. MATEJICEK, A.; P. Checoes. 114.453 (1965) CA 64:P6495e.
- 116.- FRANTISECK, J. MATEJICEK, A. KASKA, J.; P. Checoesl. 133.369 (1969). CA 73:98383g.
- 117.- LEVENSPIEL, O.; Chemical Reaction Engineering 2<sup>a</sup> Edition J. Wiley and Sons, Inc. (1972).
- 118.- DESCUDE, H.; Bull. Soc. Chim. France 35, 958 (1960).

- 119.- STAPP, R. P.; J. Org. Chem. 34, 1143 (1969).
- 120.- STAPP, R.; P. E.E.U.U. 3.488.393 (1970)  
CA 72:P100027u.
- 121.- HEAD, F. K.; J. Chem. Soc. 2972 (1963).
- 122.- ROSSI, I. LEVY, A. HACUSLER, H. Compte Rendues de  
l'Academie Des Sciences 264, 133 (1967).
- 123.- YUR'EV, Y. K. SADOVAYA, N. K. y GAL'BERSHTAN, M. A.  
Zh. Obshch. Khim. 32, 259 (1962) CA 57:16535h.
- 124.- MOEDRITZER, K. y VAN VAZER, J. R.; J. Org. Chem.  
30, 3920 (1965).